

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
ВИТЕБСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Е.С. Гуринова, Т.Н. Соколова

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В СТОМАТОЛОГИИ

**МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ ПО БИООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ДЛЯ СТУДЕНТОВ 1 КУРСА СТОМАТОЛОГИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА**

Библиотека ВГМУ



Витебск – 2002

547 + 616.31

УДК 548.8-057.875

~~ББК 24.2~~

Г 95

Рецензенты: канд. хим. наук, доцент кафедры органической химии ВГМУ
Латовская С.В.

канд. мед. наук, доцент кафедры госпитальной хирургии
ВГМУ Кабанова С.А.

Гуринова Е.С., Соколова Т.Н.

Г 95 **Полимерные материалы в стоматологии. Методическое пособие по биоорганической химии.** Для студентов 1 курса стоматологического факультета – Витебск, ВГМУ, 2002 г. – 86 с.

Методическое пособие «Полимерные материалы в стоматологии». Для студентов 1 курса стоматологического факультета написано в соответствии с типовой учебной программой по биоорганической химии (Минск, 2000 г.) и включают разделы программы: «Полимерные материалы в стоматологии». Предлагаемое пособие предназначено для освоения теоретического курса по биоорганической химии для студентов 1 курса стоматологического факультета.

298689

УДК 548.8-057.875
ББК 24.2

Утверждены и рекомендованы к изданию Центральным учебно-научно-методическим Советом непрерывного медицинского и фармацевтического образования Витебского государственного медицинского университета, 11.12.2001 г., протокол № 9.
Для внутреннего пользования.

нр 2010

© Е.С.Гуринова, 2002

© Витебский государственный медицинский университет, 2002

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
4.1. Высокомолекулярные соединения. Полимеры, олигомеры, сополимеры. Типы высокомолекулярных соединений (биополимеры, синтетические, модифицированные).....	5
4.1.1. Классификация полимеров по составу главной цепи макромолекулы (карбоцепные, гетероцепные, элементоорганические).....	8
4.1.2. Классификация полимеров по структуре макромолекулы. Стереорегулярные и нестереорегулярные полимеры.....	11
4.1.3. Классификация полимеров по поведению при нагревании – термопластичные и термореактивные.....	14
4.1.4. Классификация высокомолекулярных соединений по способу получения (полимеризация, поликонденсация, модификация биополимеров).....	18
4.2. Понятие об ионном и радикальном механизме полимеризации. Различия в структуре и свойствах полимеров, полученных по разным механизмам полимеризации.....	20
4.2.1. Различные способы генерации радикалов при радикальной полимеризации (термический, фотохимический, радиационный, ультразвуковой, химический).....	33
4.2.2. Понятие об активаторах, ингибиторах и инициаторах радикальной полимеризации, стабилизаторы мономеров.....	36
4.3. Полимеры на основе акриловой и метакриловой кислот и их эфиров.....	40
4.3.1. Акриловая (пропеновая) и метакриловая (2-метилпропеновая) кислоты, их физические и химические свойства.....	40
4.3.2. Полимеризация акрилатов и метакрилатов, ее радикальный механизм (A_R). Химически и термически инициированная полимеризация (бензоилпероксид). Полимеры горячего и холодного отверждения. Активаторы самотвердеющих пластмасс (Fe^{2+} , третичные амины). Остаточный мономер. Деполимеризация.....	45
4.3.3. Композиционные материалы. Замутнители, красители, наполнители, антимикробные добавки.....	55
4.4. Полимеры на основе эпоксидных смол.....	60
4.4.1. Получение эпоксидных смол методом сополимеризации эпихлоргидрина (3-хлор-1,2-эпоксипропана) и 2,2-ди-(4-гидроксифенил)-пропана (диана).....	62
4.4.2. Отвердители эпоксидных смол (ди- и триамины).....	62

4.5. Требования к реставрационным материалам, применяемым в стоматологии.....	64
4.6. Понятие о структуре отдельных гетерофункциональных полиненасыщенных соединений, входящих в состав современных свето и химически активируемых реставрационных материалов. Понятие об основных этапах работы с современными светоактивируемыми материалами.....	67
4.7. Изопрен, натуральный каучук, гуттаперча, их свойства и пространственное строение.....	70
4.8. Слепочные и оттисковые материалы. Альгинаты, строение, применение в стоматологии.....	74
4.9. Химическая структура некоторых органических компонентов, входящих в состав средств для профилактики кариеса (фторлак, фторсодержащие пасты и т.д.).....	81
Литература.....	85

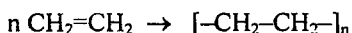
4.1. **ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. ПОЛИМЕРЫ, ОЛИГОМЕРЫ, СОПОЛИМЕРЫ. ТИПЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ (БИО-ПОЛИМЕРЫ, СИНТЕТИЧЕСКИЕ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ)**

[1] – с.11–23, 28–32; [2] – с.13–16; [4] – с.11; [9] – с.9, 312–313, 376.

Высокомолекулярные соединения – общее название большой группы природных и синтетических веществ с высокими значениями молекулярного веса, отличающими их от низкомолекулярных соединений, молекулярный вес которых редко достигает нескольких сотен. В настоящее время принято относить к высокомолекулярным соединениям вещества с молекулярным весом более 5000 (и до нескольких миллионов).

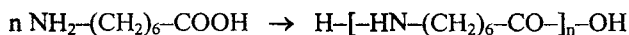
Высокомолекулярные соединения, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся одинаковых или различных по строению атомных группировок, соединённых между собой химическими или координационными связями в длинные линейные или разветвлённые цепи, называются **полимерами** (от лат. слов *poly* – много, *meros* – часть).

Одним из простейших полимеров является полиэтилен – продукт полимеризации этилена:



Исходное вещество – этилен – называется **мономером** (*моно* – один). Группа атомов, являющаяся остатком мономера, с помощью которой можно описать строение полимера, называется **составным (элементарным) звеном**. Составное звено, которое многократно повторяется, называется **повторяющимся составным звеном**, а группы на концах цепи – **концевыми группами**. Молекула полимера, состоящая из повторяющихся составных звеньев и концевых групп, называется **макромолекула или полимерная цепь**.

Если при получении полимера мономер полностью входит в его состав, то составное повторяющееся звено является **мономерным звеном**, как для полиэтилена. Если же получение полимера сопровождается выделением низкомолекулярных продуктов, например, для волокнообразующего полимера поли- ξ -энантамида, то строение составного звена будет отличаться от строения мономера (ξ -аминоэнантовой кислоты) и назвать такое звено мономерным уже нельзя:



Число звеньев в цепи – n или P называется **степенью полимеризации**. При больших значениях n концевые группы можно не учитывать, тогда молекулярный вес полимера будет определяться:

$$M_{\text{пол.}} = nM_{\text{зв.}}$$

где $M_{\text{пол.}}$ — молекулярный вес полимера, $M_{\text{зв.}}$ — молекулярный вес элементарного звена.

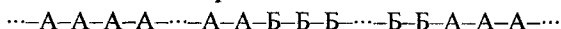
Полимеры одинакового строения, но разной степени полимеризации образуют **полимергомологический ряд**.

При малой степени полимеризации получаемые продукты имеют небольшие значения молекулярного веса (500 – 5000) и называются олигомерами. Верхний предел молекулярной массы олигомера зависит от его химической природы. Олигомеры обладают рядом свойств, характерных для мономеров и полимеров. Таким образом, с ростом числа повторяющихся звеньев происходит переход от низкомолекулярных веществ к олигомерам и далее к полимерам — высокомолекулярным веществам. В полимергомологическом ряду олигомеров заметно изменяются физические и химические свойства. При достижении определенной степени полимеризации, обычно достаточно большой, они перестают изменяться, несмотря на дальнейшее увеличение числа звеньев. Такие соединения **называют высокополимерами или собственно полимерами**.

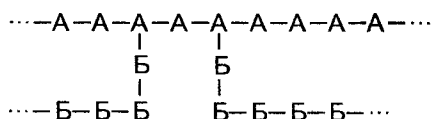
Таким образом, **полимер** — это высокомолекулярное соединение, построенное из многократно повторяющегося одного или более составных звеньев, соединенных между собой химическими или координационными связями, число которых достаточно для проявления комплекса свойств, остающихся практически неизменными при добавлении или удалении одного или нескольких элементарных звеньев.

Макромолекула может быть образована из одинаковых по химическому строению мономеров или из мономеров разного строения. Полимеры, построенные из одинаковых элементарных звеньев, называются **гомополимерами**. Полимерные соединения, цепи которых содержат несколько типов элементарных звеньев, называются **сополимерами или смешанными полимерами**. Высокомолекулярные вещества, макромолекулы которых построены из большого количества разных элементарных звеньев уже, строго говоря, нельзя отнести к полимерам. Примером таких веществ являются многие белки.

Линейные смешанные полимеры, в которых звенья каждого типа образуют достаточно длинные непрерывные последовательности (блоки), называются **блоксополимерами**:



Разветвленные сополимеры, главная цепь которых состоит из одних элементарных звеньев, а боковые ответвления — из других, называются **привитыми сополимерами**:



Для синтеза блоксополимеров и привитых сополимеров используют олигомеры.

Высокомолекулярные соединения являются основой живой и неживой природы, а также синтезируются искусственным путем. В зависимости от состава различают органические и неорганические полимеры.

Природные органические высокомолекулярные соединения, образующиеся в процессе биосинтеза в клетках и являющиеся структурной основой всех живых организмов, называются *биологическими полимерами или биополимерами*. Они играют важную роль в процессах жизнедеятельности и обладают биологической активностью.

К биополимерам относятся белки, нуклеиновые кислоты, углеводы (полисахариды – крахмал, гликоген, целлюлоза и др.), сложные липиды. Широко распространены в живых организмах так называемые смешанные биополимеры, которые представляют собой сочетание двух или более видов биополимеров, например белки и углеводы – гликопротеиды, белки и липиды – липопротеиды, белки и нуклеиновые кислоты – нуклеопротеиды. Смешанные биополимеры играют важную роль в организме, так гликопротеиды участвуют в создании иммунитета, в процессах свертывания крови и определяют ее группу, различные вирусы построены из нуклеопротеидов.

Среди других природных высокомолекулярных соединений важнейшим является выделенный из сока гевеи природный каучук, который в основном используется в резиновой промышленности.

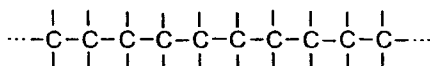
Современная промышленность производит разнообразные синтетические полимеры (полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полиметилметакрилат, эпоксидные смолы и др.) – высокомолекулярные соединения, полученные искусственным путем из низкомолекулярных исходных продуктов. Из синтетических полимеров получают легкие и прочные строительные материалы, электроизоляцию, лаки, клеи, синтетические волокна, синтетические каучуки. В медицине из синтетических полимерных материалов изготавливают протезы сосудов, суставов, сердечных клапанов, хрусталиков глаз, искусственные зубы, пломбы.

Путем химической модификации биополимеров получают *модифицированные высокомолекулярные соединения*. Так, на основе природного полисахарида целлюлозы получен ряд производных по гидроксильной группе – ацетаты и ксантогенаты целлюлозы, используемые в производстве ацетатных и вискозных волокон, нитраты целлюлозы – пироксилин (содержание азота 11,5 – 14 %), используемый в производстве пороха, а также коллоксилин (содержание азота 11 – 12 %) для производства лаков, пленок и пластических масс.

4.1.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ ПО СОСТАВУ ГЛАВНОЙ ЦЕПИ МАКРОМОЛЕКУЛЫ (КАРБОЦЕПНЫЕ, ГЕТЕРОЦЕПНЫЕ, ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ)

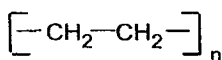
[1] – с. 32–43, [2] – с. 23–32.

1. **Карбоцепные полимеры** – высокомолекулярные соединения, основная цепь которых построена только из атомов углерода:

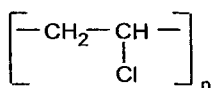


Карбоцепные полимеры представляют собой высокомолекулярные углеводороды (предельные, непредельные, ароматические) и их производные в боковой цепи. Например:

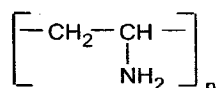
1) Предельные углеводороды и их производные:



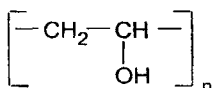
полиэтилен



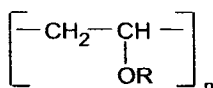
поливинилхлорид



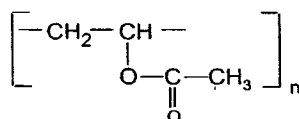
поливиниламин



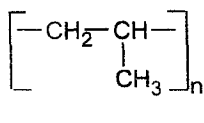
поливиниловый спирт



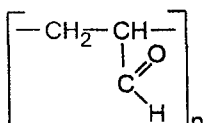
простые эфиры
винилового спирта



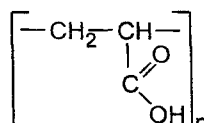
поливинилацетат



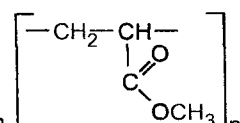
полипропилен



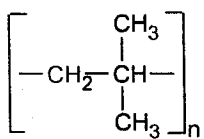
полиакролеин



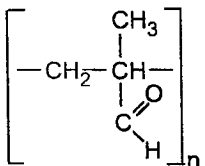
полиакриловая
кислота



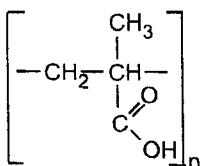
полиметилакрилат



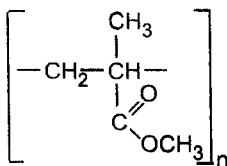
полиизобутилен



полиметилакролеин

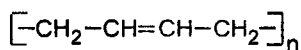


полиметакри-
ловая кислота

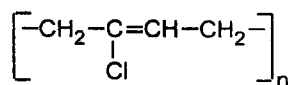


полиметилметакрилат

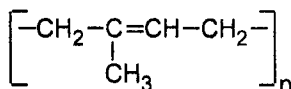
2) Непредельные углеводороды и их производные:



полибутадиен

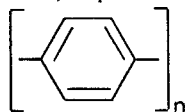


полихлоропрен

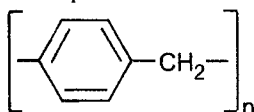


Полиизопрен (натуральный каучук, гуттаперча)

3) Ароматические углеводороды:



полифенилены

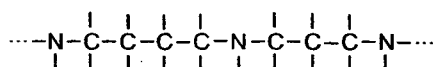


полиметилфенилены

2. Гетероцепные полимеры – высокомолекулярные соединения, основная цепь которых построена из двух или большего числа разных элементов.

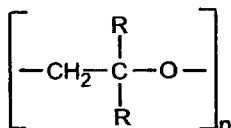
Гетероцепные полимеры могут быть органические, элементоорганические и неорганические.

Органические гетероцепные полимеры в главной цепи содержат атомы углерода и один или несколько гетероатомов (O, N, S, P), например:

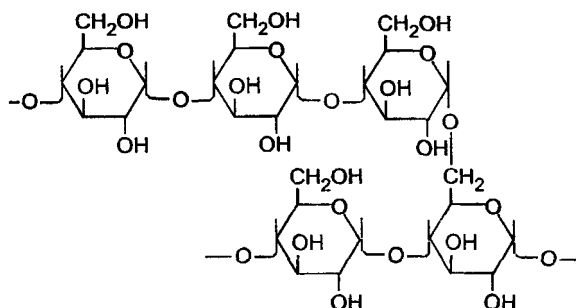


В зависимости от гетероатома, входящего в состав основной цепи, гетероцепные высокомолекулярные соединения подразделяются на кислородсодержащие, азотсодержащие, серусодержащие. Эти большие группы полимеров в свою очередь подразделяются на подгруппы в соответствии с принятой в органической химии классификацией. К кислородсодержащим полимерам относятся:

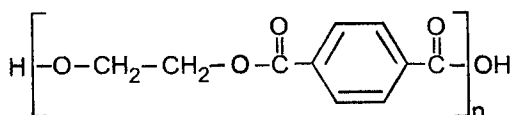
– простые полиэфиры (полиоксисоединения), например, полиэтиленоксид и его производные:



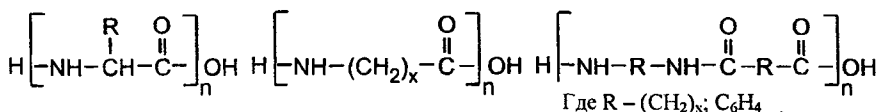
– полиацетали, например, полиалкилацетали: $[(\text{CH}_2)_x - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{O}]_n$, полисахариды и их производные, например, крахмал:



- нуклеиновые кислоты;
- сложные полиэфиры, например, полиэтилентерефталат



К азотсодержащим полимерам относятся, например, белки, а также:



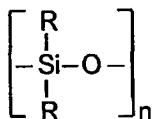
полипептиды

полиамиды

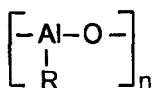
3. **Элементоорганические полимеры** в своем составе содержат кроме атомов C, O, N, S, P другие гетероатомы. К ним относятся:

а) соединения, которые в главной цепи содержат неуглеродные атомы, а в боковой цепи – органические радикалы, присоединенные непосредственно к главной цепи, например:

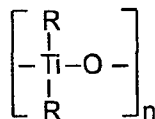
полисилоксаны



полиалюмоксаны



полититаноксаны



Где R – алкил, фенил, нитрил, галоидалкил.

б) соединения, главная цепь которых состоит из атомов углерода, а в боковые группы входят гетероатомы (кроме O, N, S, P), непосредственно соединенные с углеродными атомами главной цепи, например поливинилалкилсиланы:

в) соединения, цепи которых построены из атомов углерода и гетероатомов (кроме O, N, S, P).

Неорганические полимеры в своем составе не содержат атомы углерода.

4.1.2. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ ПО СТРУКТУРЕ МАКРОМОЛЕКУЛЫ. СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫЕ И НЕСТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

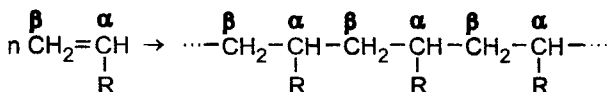
[1] – с.23–28; [2] – с.17–21; [3] – с.472–489, 156–157; [4] – с.17–21.

Структура макромолекулы включает в себя химическое строение и устойчивое взаимное пространственное расположение элементарных звеньев и боковых заместителей, а также форму макромолекулы.

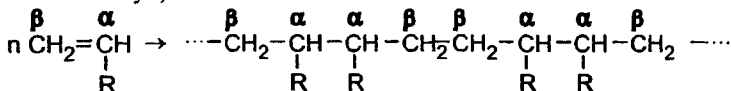
Если в цепи полимера наблюдается монотонное чередование элементарных звеньев, то есть соблюдается дальний порядок звеньев по цепи, то структура такого полимера *регулярная*. Нарушение этого порядка ведет к *нерегулярности* строения цепи полимера. Регулярность и нерегулярность полимера определяется порядком присоединения и конфигурацией элементарных звеньев в макромолекуле.

Возможны следующие способы последовательного присоединения мономерных звеньев в процессе полимеризации (на примере α -замещенного полиэтилена):

– α, β -присоединение («голова к хвосту»):

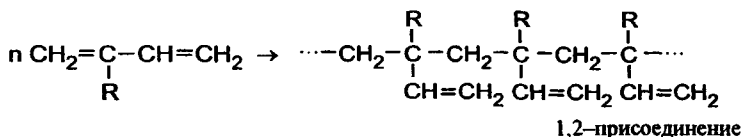
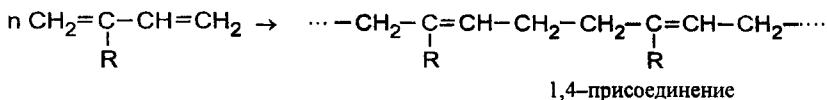


– α, α -присоединение («голова к голове») и β, β -присоединение («хвост к хвосту»):



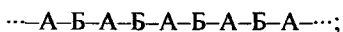
α, β - и α, α -, β, β -присоединение приводит к образованию регулярно-го полимера.

При полимеризации бутадиенов-1,3 1,4- или 1,2-присоединение приводит к образованию соответственно регулярных полибутадиенов:

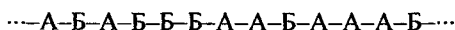


Хаотическое чередование α,β - и α,α -, β,β -присоединения при полимеризации α -замещенного полиэтилена, а также 1,4- или 1,2-присоединения при полимеризации бутадиенов-1,3 приводит к образованию нерегулярных полимеров.

В процессе сополимеризации или сополиконденсации разные мономеры могут соединяться как в определенном порядке с образованием регулярного сополимера:



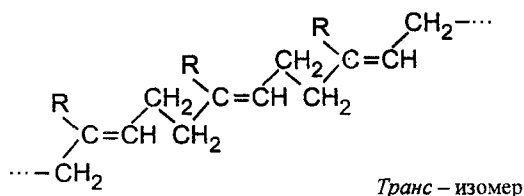
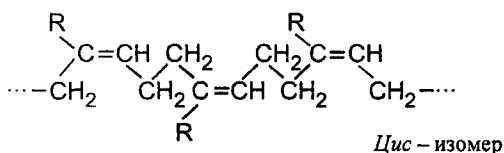
так и хаотически с образованием статистического (нерегулярного) сополимера:



Если все звенья полимерной цепи и все заместители расположены в пространстве в каком либо определенном порядке, такой полимер **стереорегулярен**. Если порядок в пространственном расположении отсутствует, то полимер **стереонерегулярен**.

Неодинаковое пространственное расположение звеньев или заместителей в полимерной цепи обусловлено конфигурационной изомерией – *цис*-, *транс*- или D-, L-изомерией.

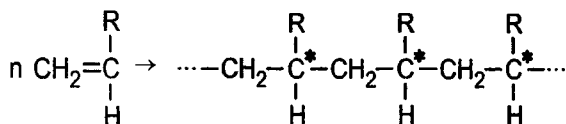
Для полимеров, содержащих в главной цепи двойные связи (полибутадиенов, полиацетиленов и их производных) характерна *цис*-, *транс*-изомерия элементарных звеньев. В *цис*-изомерах цепи атомов углерода располагаются относительно плоскости каждой двойной связи по одну и ту же сторону, в *транс*-изомерах – по разные:



Оба соединения являются стереорегулярными.

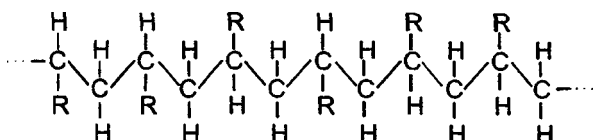
Полимер, в цепи которого остатки диена соединены беспорядочно в *цис*- и *транс*-положениях – стереонерегулярен.

При полимеризации α -замещенного этилена замещенные атомы углерода переходят из тригональной конфигурации в мономере в тетрагональную конфигурацию в полимерной цепи и становятся асимметрическими:

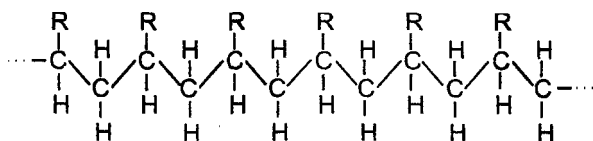


так как помимо атома водорода и радикала R, каждый из таких атомов углерода связан с участками макромолекулы различной длины. В связи с этим, появляется разное пространственное расположение в полимерной цепи замещающих групп R, соответствующее D- или L-конфигурации элементарных звеньев.

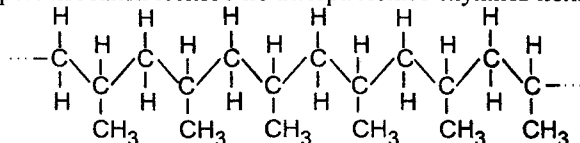
Полимеры, в макромолекулах которых беспорядочно чередуются асимметрические атомы D- или L-конфигурации являются стереонерегулярными и называются *атактическими*. Строение атактического полимера можно представить следующим образом:



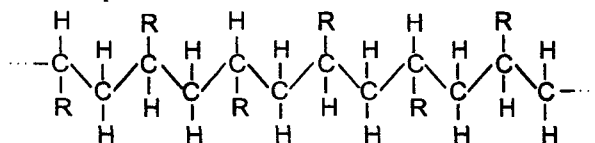
Полимеры, в макромолекулах которых асимметрические атомы углерода имеют какую либо одну (D- или L-) конфигурацию, называются *изотактическими*; заместители в них располагаются по одну сторону полимерной цепи:



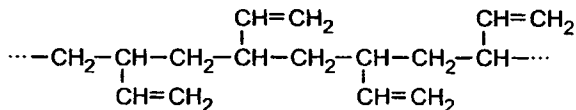
Примером изотактического полимера может служить полипропилен:



Полимеры, в молекулярной цепи которых попеременно чередуются асимметрические атомы углерода D- и L- конфигурации, называются *синдиотактическими*; заместители в них располагаются по обе стороны полимерной цепи поочередно:

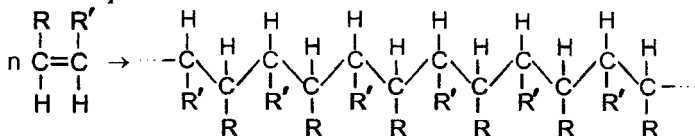


Примером синдиотактического полимера может служить полибутадиен 1,2-присоединения:

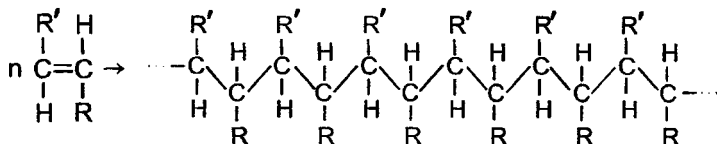


Изотактические и синдиотактические полимеры являются стереорегулярными полимерами и построены всегда по типу α, β («голова к хвосту»).

Стереорегулярные полимеры, полученные из α, β -замещенного этилена, называются **диизотактическими**. Пространственное строение таких полимеров зависит от конфигурации исходного мономера (*цис*- или *транс*-). Из *цис*- α, β -замещенного этилена образуется **эритро-диизотактический полимер**:



Из *транс*- α, β -замещенного этилена получается **трео-диизотактический полимер**:



4.1.3. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ ПО ПОВЕДЕНИЮ ПРИ НАГРЕВАНИИ – ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЕ И ТЕРМОРЕАКТИВНЫЕ

[1] – с.299–303; [2] – с.67–72; [3] – с.107–119; [4] – с.13–14.

В зависимости от характера процессов, сопутствующих формированию изделий, все полимеры делят на две группы: термореактивные или реактопласты и термопластичные – термопласты.

Термореактивными или реактопластами называют полимеры, переработка которых в изделие сопровождается химическими реакциями образования трехмерной пространственной сетки – **отверждением**. При этом пластик теряет способность размягчаться при повторном нагревании, поэтому термореактивные полимеры являются необратимыми материалами. К ним относятся аминопласты (мочевиноформальдегидные смолы), фенопласты (фенолформальдегидные смолы) и др.

Термопластичными или термопластами (термопластичными) называют полимеры, у которых при нагревании не образуется поперечных хи-

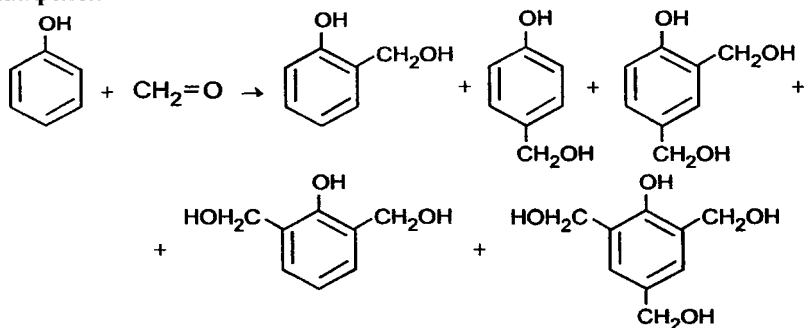
мических связей и которые при некоторой определенной температуре размягчаются и переходят из твердого в пластическое состояние. Поэтому термопластичные полимеры – обратимые материалы. Термопластами являются полиметилметакрилат, полистирол, полипропилен, полиэтилен и др.

Переработка термопластов и термореактивных полимеров в изделие имеет ряд характерных особенностей. В случае термопластов химическая структура полимера закладывается при его синтезе, а переработка сводится просто к тому, что переводят полимер при нагревании в вязкотекучее состояние и под давлением придают ему форму изделия. Термореактивные полимеры как необратимые материалы нельзя переработать в изделие при нагревании. Поэтому их перерабатывают на промежуточной стадии образования олигомерных преполимеров – жидких или твердых веществ в зависимости от молекулярной массы, которая обычно не превышает 500 – 5000. Из преполимера формируют изделие; завершение синтеза и отверждение идет уже в изделии в процессе тримеризации.

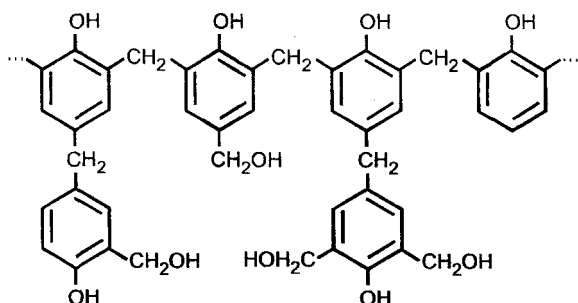
В зависимости от структуры преполимера термореактивные полимеры делятся на две большие категории. Более старыми являются реактопласты, получающиеся в результате статистической реакции бифункциональных мономеров с мономерами с функциональностью, превышающей два. К ним относятся, например, сложные полиэфиры на основе фталевого ангидрида и глицерина, фенолформальдегидные и мочевиноформальдегидные смолы и др. Преполимеры получают, обрывая первую стадию реакции путем охлаждения при заданной степени полимеризации, и называют статистическими преполимерами. На второй стадии (переработке) при нагревании в результате дальнейшей поликонденсации образуется трехмерный сшитый полимер.

Так, фенолформальдегидные смолы получают реакцией поликонденсации фенола и формальдегида. Фенол имеет три нуклеофильных реакционных центра в бензольном кольце – два орто- и пара-положения по отношению к гидроксильной группе. Формальдегид можно рассматривать как бифункциональное соединение, имеющее электрофильный реакционный центр.

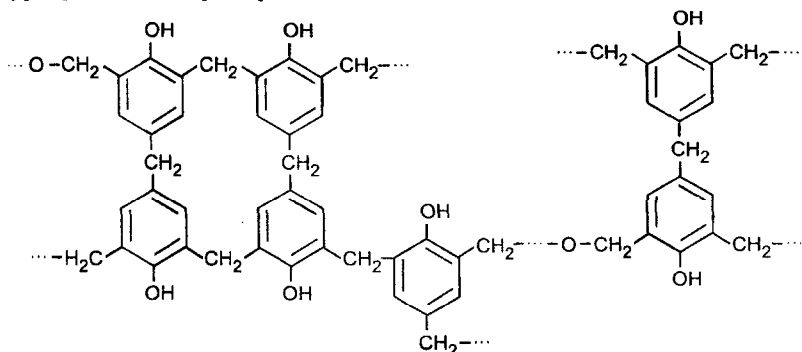
На первой стадии реакции образуются моно-, ди- и тригидроксиметилфенолы:



Гидроксиметильную группу можно рассматривать как вторую функциональную группу формальдегида, имеющую также электрофильный реакционный центр. При взаимодействии фенола и гидроксиметилфенолов образуются ди-, три-, и полиядерные соединения в основном разветвленного типа, например:



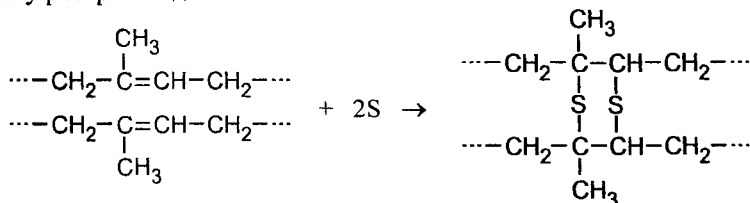
Такие смеси, состав которых определяется соотношением фенола и формальдегида и условиями реакции, называются резольными преполимерами. На второй стадии при нагревании и подкислении резолов происходит образование метиленовых связей и простых дибезилэфирных групп между бензольными ядрами, приводящее к возникновению сетчатой структуры резитов, например:



Новейшие термореактивные полимеры основаны на использовании специально изготовленных преполимеров четко установленной структуры, которые при нагревании самопроизвольно не отверждаются. Для образования трехмерной сетчатой структуры таких полимеров используют би-, три- и полифункциональные реагенты – отвердители. Роль отвердителя заключается в образовании химических связей (сшивок) между функциональными группами (реакционными центрами) двух макромолекул; при этом линейный полимер превращается в пространственный полимер. Отверждение может идти либо по концевым функциональным группам, тогда преполимеры называют структурно – концевыми, либо по функциональ-

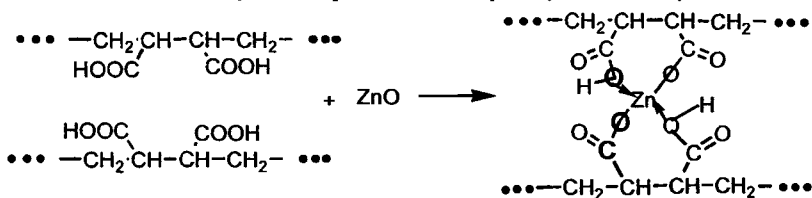
ным группам, расположенным вдоль полимерной цепи, такие преполимеры называют структурно – пendantsными. В зависимости от структуры преполимера и отвердителя процесс сшивания может происходить либо при комнатной температуре, либо при нагревании.

В присутствии отвердителей сшитые полимеры образуют эпоксидные смолы, линейные фенолформальдегидные смолы (новолаки), разные ненасыщенные полимеры и другие соединения. Например, при нагревании каучука с серой она образует две связи с макромолекулами полиизопрена по месту раскрытия двойных связей:



Таким образом осуществляют вулканизацию (отверждение) каучука.

Для отверждения карбоксиметилатных полимеров используют оксиды и соли поливалентных металлов. Например, в присутствии оксида цинка или кальция производят отверждение пломбировочного материала на основе полиметакриловой кислоты. Сшивание полиакриловой кислоты идет по кислотно – основному и донорно – акцепторному механизму:



Свойства реактопластов зависят от частоты пространственной сетки. При небольшом числе поперечных связей (редкая сетка) получают мягкие эластичные продукты, по мере увеличения числа мостиковых связей жесткость полимерного материала увеличивается и при образовании очень частой сетки получают совершенно твердые нерастворимые материалы. Число мостиковых связей для химически отверждаемых полимеров зависит от количества отвердителя. Так, если при вулканизации каучука добавляют небольшое количество серы (2 – 3 %), то получается мягкая эластичная резина, если количество серы увеличить до 32 % вес. то образуется твердый продукт – эбонит.

Термореактивные сшитые полимеры все больше и больше применяются в качестве конструкционных материалов благодаря их высокой термо- и теплостойкости. Жесткая сетчатая структура их обеспечивает высокую стабильность размеров таких полимеров в самых различных условиях эксплуатации.

4.1.4. КЛАССИФИКАЦИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПО СПОСОБУ ПОЛУЧЕНИЯ (ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ, ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ, МОДИФИКАЦИЯ БИОПОЛИМЕРОВ)

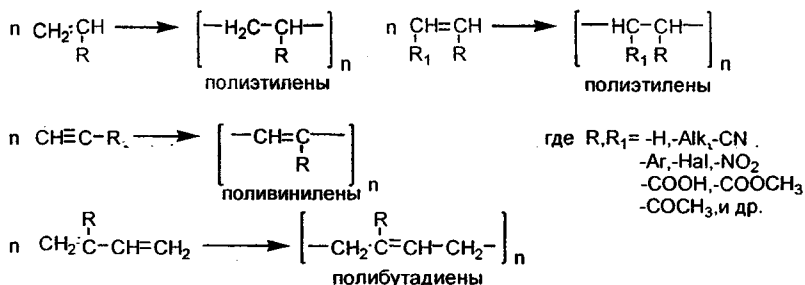
[1] – с.290–295; [2] – с.72–74; [3] – с.11–18.

Можно выделить три типа полимеров в зависимости от способа их получения.

1. **Полимеризационные (аддиционные) полимеры** образуются в ходе реакции полимеризации без выделения низкомолекулярных побочных продуктов и имеют следующие признаки:

- элементарный состав структурного звена такого полимера и его мономера одинаков;
- макромолекулы не содержат функциональных групп в главной цепи, а только в боковом ее обрамлении.

К полимеризационным полимерам относят почти все карбоцепные полимеры, полученные путем полимеризации производных этилена, ацетилен, бутадиена:

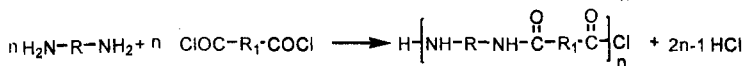
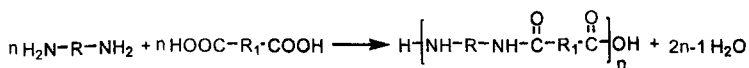


а также такие гетероцепные полимеры, как полиальдегиды, полученные полимеризацией альдегидов, например, полиформальдегид:

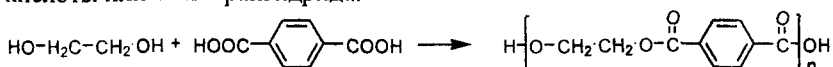
2. **Поликонденсационные полимеры** получают путем реакций поликонденсации и имеют следующие особенности:

- при синтезе выделяется низкомолекулярный продукт;
- в элементарном звене полимера отсутствуют атомы, содержащиеся в мономере (гипотетическом или реальном), который может быть продуктом его деструкции;
- в основной полимерной цепи имеются функциональные группы.

К поликонденсационным полимерам относятся почти все гетероцепные полимеры, а также элементоорганические. Например, полиамиды могут быть получены поликонденсацией диаминов и дикарбоновых кислот или их хлорангидридов:

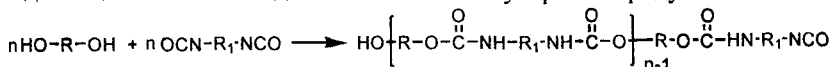


Сложные полиэфиры, например полиэтилентерефталат получают поликонденсацией диола (этиленгликоля) и дикарбоновой (терефталевой) кислоты или её хлорангидрида:



Некоторые карбоцепные полимеры, например, фенолформальдегидные смолы, также являются поликонденсационными, так как при их синтезе выделяется низкомолекулярный продукт – вода.

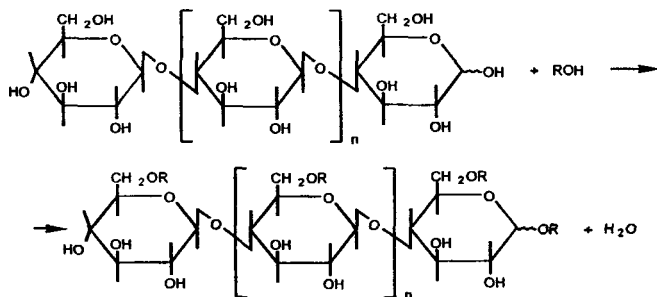
Полиуретаны получают при взаимодействии диолов и диизоцианатов без выделения низкомолекулярного продукта:



Однако в составе главной полимерной цепи они содержат функциональную группу и поэтому ближе к конденсационным полимерам.

К поликонденсационным полимерам, кроме того, относятся полипептиды, белки, нуклеиновые кислоты, полисилоксаны, мочевиноформальдегид, полисульфид, полиацетали, в том числе полисахара – целлюлоза, крахмал и др.

1. **Химически модифицированные биополимеры** и полимеры получают в ходе полимераналогичных превращений – химических реакций по функциональным группам биополимеров, происходящих без существенного уменьшения степени полимеризации. При этом можно существенно расширить или изменить в нужную сторону свойства известного полимера. Кроме того, полимеры, относящиеся к этой группе, нельзя получить непосредственно из мономеров реакциями полимеризации или поликонденсации и поэтому для их получения используют полимераналогичные превращения.

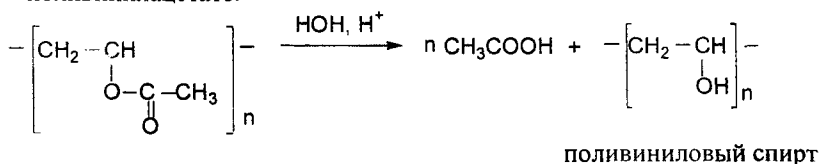


где $R = -\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$ ацетатцеллюлозы

$-\text{NO}_2$ нитратцеллюлозы

$-\text{C}_6\text{H}_5$ фениловый эфир целлюлозы

Известны реакции алкилирования, этерификации и нитрования целлюлозы, на основе которой получены простые и сложные эфиры целлюлозы. Например, поливиниловый спирт синтезируют реакцией гидролитического расщепления сложноэфирной связи в поливинилацетате:

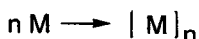


4.1. ПОНЯТИЕ ОБ ИОННОМ И РАДИКАЛЬНОМ МЕХАНИЗМЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ. РАЗЛИЧИЯ В СТРУКТУРЕ И СВОЙСТВАХ ПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО РАЗНЫМ МЕХАНИЗМАМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ.

[1] – с. 68 – 104; [2] – с.38–44; [3] – с.151–161, 276–285, 299–305, 311; [7] – с.111–116.

Полимеризация – реакция последовательного соединения нескольких молекул мономера, которая не сопровождается выделением побочных продуктов и протекает без изменения элементарного состава реагирующих веществ.

Схема реакции полимеризации:

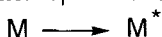


где М-мономер и мономерное звено

Полимеризация в основном протекает по цепному механизму. Цепными называются такие реакции, в которых образование каких либо активных частиц (активных центров) приводит к тому, что каждая из них вызывает цепь последовательных реакций.

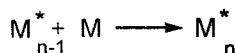
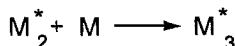
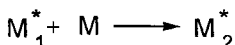
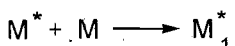
Механизм реакций цепной полимеризации состоит из трёх основных стадий:

1. Возбуждение или иницирование молекул мономера – образование активных центров – протекает при взаимодействии инициатора или катализатора с мономером:



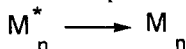
Стадия характеризуется низкой скоростью и определенными затратами энергии.

2. Рост цепи происходит путем присоединения мономера к активным центрам с передачей активного центра на присоединившуюся молекулу; протекает быстро, с выделением энергии.



где M^* – возбуждённая растущая молекула полимера
 $n = 1, 2, 3 \dots$

3. Обрыв цепи:



Различают *цепь материальную* – число активных звеньев макромолекулы полимера или степень полимеризации, а также *цепь кинетическую* – число элементарных актов присоединения молекул мономера, приходящихся на один активный центр, образовавшийся при иницировании.

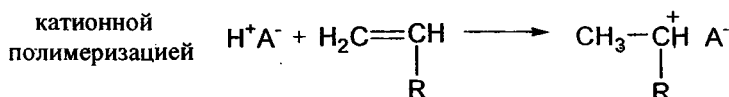
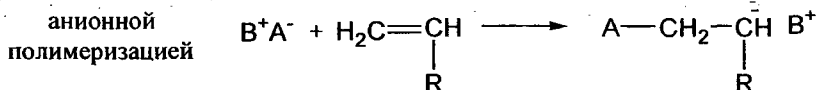
Обрыв материальной цепи происходит вследствие дезактивации активных центров, в результате которого рост данной макромолекулы прекращается.

Активными центрами цепной полимеризации могут быть ионы – катионы или анионы или свободные радикалы – электронейтральные частицы, имеющие один или два неспаренных электрона. В соответствии с характерами активных центров различают *ионную и радикальную полимеризацию*.

Ионная полимеризация протекает в присутствии катализаторов, которые не расходуются в процессе полимеризации и не входят в состав полимера. Под влиянием катализаторов ионной полимеризации происходит гетеролитический разрыв π -связи и образование в результате карбокатиона или карбаниона. Поэтому ионная полимеризация характерна для виниловых и диеновых мономеров, имеющих донорные или акцепторные за-

местители у двойной связи, а также соединений с карбонильными и карбоксильными группами и разных гетероциклов.

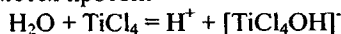
В соответствии с зарядом образующегося иона *различают катионную и анионную полимеризацию*. Схематически процесс иницирования, например, для виниловых мономеров может быть представлен следующим образом:



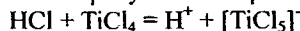
Активные центры при ионной полимеризации состоят из растущего иона (R^- или R^+) и проитвиоиона (A^- или B^+). Стабильность и структура ионной пары зависит от их свойств и сольватирующей способности растворителя. При сильной сольватации ионы могут быть изолированы друг от друга. Различают три основные формы существования ионов в растворе: контактная пара (A^+R^- или R^+B^-), сольватно-разделенная ионная пара (A^+ , R^- или R^+ , B^-), свободные ионы ($\text{A}^+ + \text{R}^-$ или $\text{R}^+ + \text{B}^-$). Свободные ионы характеризуются гораздо большей активностью, чем ионные пары, поэтому реакционная способность активных центров при ионной полимеризации в значительной степени зависит от растворителя.

Катионная полимеризация характерна для мономеров, имеющих электронодонорные заместители, такие как алкоксигруппы, фенил, винил и диалкил.

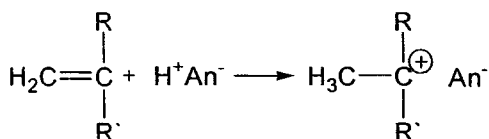
В качестве катализаторов для иницирования катионной полимеризации используют сильные минеральные кислоты (серная, фосфорная) или кислоты Льюиса — AlCl_3 , BF_3 , SnCl_4 , ZnCl_2 , TiBr_4 и др. (катализаторы Фриделя-Крафтса), которые часто вводят совместно с низкомолекулярным веществом, активирующим катализатор — *сокатализатором* (вода, кислоты). Например, изобутилен не полимеризуется при низкой температуре под влиянием четыреххлористого титана в отсутствии влаги. Соприкосновение же системы с влажным воздухом быстро вызывает полимеризацию. При взаимодействии воды (сокатализатора) с молекулой катализатора отщепляется протон:



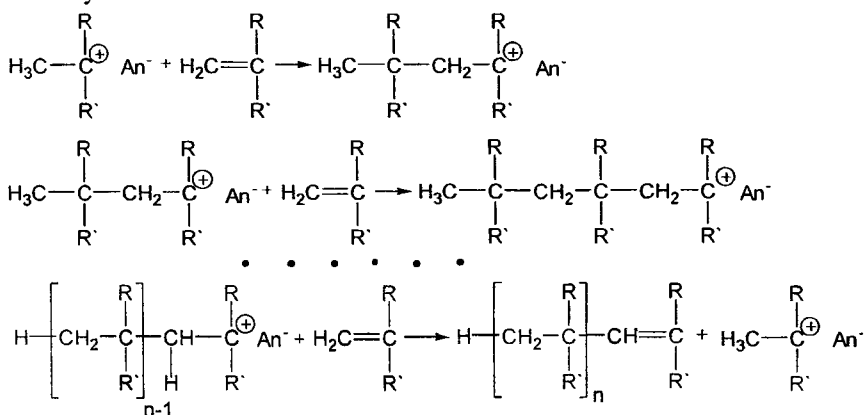
или в присутствии паров хлороводорода:



Образование активных центров — карбокатионов происходит в результате присоединения протона к двойной связи мономера по правилу Марковникова (по месту максимальной электронной плотности в молекуле):

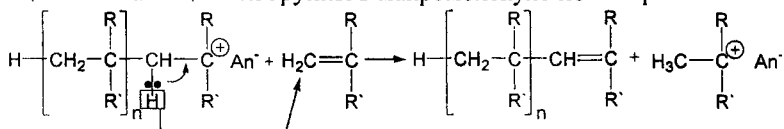


Рост цепи осуществляется путём последовательного присоединения молекул мономера к образовавшемуся карбокатиону участком с максимальной электронной плотностью. В результате гетеролитического разрыва двойной связи в молекуле мономера каждый акт присоединения сопровождается генерированием карбокатиона на конце цепи. В этом случае обеспечивается регулярное присоединение звеньев по типу «голова к хвосту»:

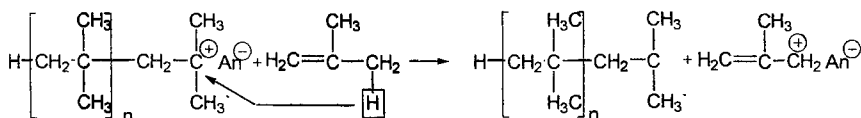


Обрыв молекулярной цепи может происходить без обрыва кинетической цепи в результате реакций передачи цепи.

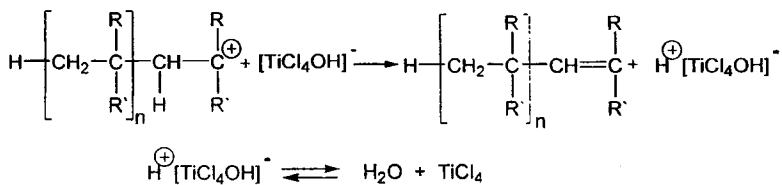
Передача цепи на мономер, сопровождающаяся образованием концевой ненасыщенной группы в макромолекуле полимера:



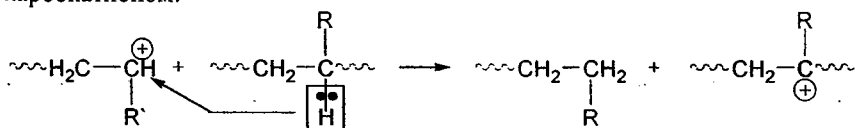
Передача цепи на мономер в результате отрыва гидрид – иона от мономера растущей частицей, например:



Передача цепи на противоион в результате столкновения растущей цепи карбокатиона с анионом с последующей регенерацией катализатора:

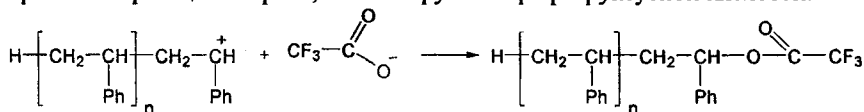


В меньшей степени в катионной полимеризации происходит передача цепи на полимер за счет отрыва третичного гидрид – иона от полимера карбокатионом:

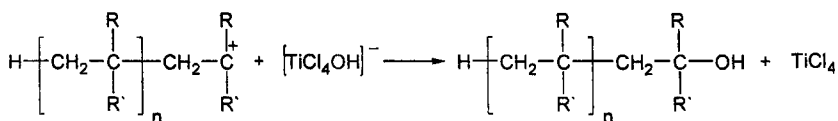


Поэтому разветвление для катионной полимеризации возможно в малой степени.

Обрыв материальной цепи, сопровождающийся обрывом кинетической цепи, осуществляется в том случае, если противоион кислоты – катализатора достаточно нуклеофилен, чтобы образовать ковалентную связь, например, при полимеризации стирола, катализируемой трифторуксусной кислотой:



Обрыв кинетической цепи может происходить за счет взаимодействия растущего карбокатиона и анионного фрагмента противоиона, образовавшегося из катализатора Фриделя – Крафта:



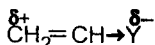
В результате последней реакции регенерируется катализатор.

При использовании в качестве катализатора протонных кислот обычно получают полимеры с невысоким молекулярным весом (до нескольких тысяч). Низкомолекулярные полимеры, полученные из углеводов, используются в качестве дизельного топлива, смазочных материалов и ряда других продуктов.

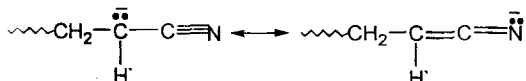
Большим молекулярным весом обладают полимеры, полученные методом катионной полимеризации с использованием катализаторов Фриделя – Крафта и сокатализаторов. Причем, если скорость полимеризации зависит от концентрации катализатора, то степень полимеризации не зависит от концентрации катализатора, но с увеличением полярности растворителя

за счет лучшей сольватации карбокатионного центра и аниона уменьшаются вероятность их взаимодействия и обрыва цепи и таким образом увеличивается молекулярный вес полимера.

Анионная полимеризация характерна для мономеров, содержащих электроноакцепторные заместители, такие как нитрильная, карбоксильная, фенильная и винильная, которые за счет отрицательного индуктивного и мезомерного эффектов облегчают атаку двойной связи анионными частицами вследствие уменьшения электронной плотности такой связи:



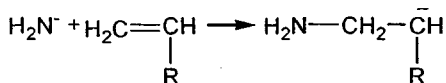
Они также уменьшают отрицательный заряд анионного активного центра, образующегося на промежуточных стадиях реакции, что способствует его стабилизации, например:



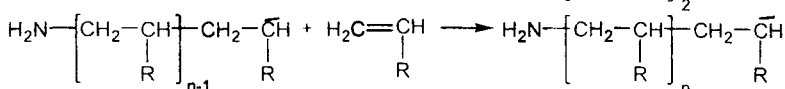
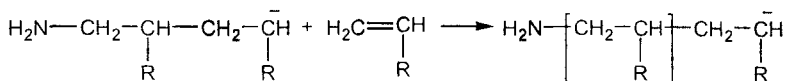
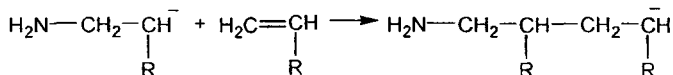
В качестве катализаторов в анионной полимеризации используют вещества основного электронодонорного характера – щелочные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs) и производные металлов I и II групп периодической системы (амиды, гидриды, органические соединения, основания, алкилы, алкоголяты и др.). Применяют также комплексные катализаторы Циглера – Натта на основе металлоорганических соединений элементов I – III групп и хлоридов элементов IV – VII групп с переходной валентностью.

Механизм анионной полимеризации можно рассмотреть на примере полимеризации производных этилена в присутствии амида калия в среде жидкого аммиака:

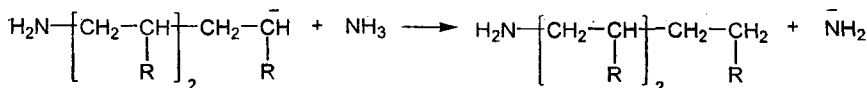
1. Иницирование происходит путем диссоциации амида калия и присоединения образующегося амидного иона к мономеру:



2. Рост цепи:



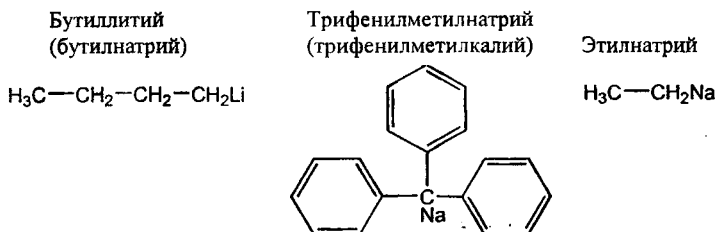
3. Показано экспериментально, что обрыв цепи не происходит путем перехода гидрид-иона к мономеру, о чем свидетельствует отсутствие ненасыщенности в полимере. Не реализуется также возможность рекомбинации растущего аниона и катиона калия. Обрыв цепи происходит за счет взаимодействия карбаниона с молекулой растворителя – аммиаком в результате присоединения протона из аммиака с регенерацией амид-аниона:



Экспериментально установлено, что образующийся полимер содержит в своем составе группу NH_2 .

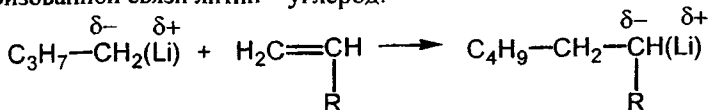
С амидами щелочных металлов полимеризуются производные акриловой и метакриловой кислот – метилакрилат, акрилонитрил, метакрилонитрил, а также стирол.

Несколько иначе протекает полимеризация в присутствии металлоорганических соединений щелочных металлов, таких как:

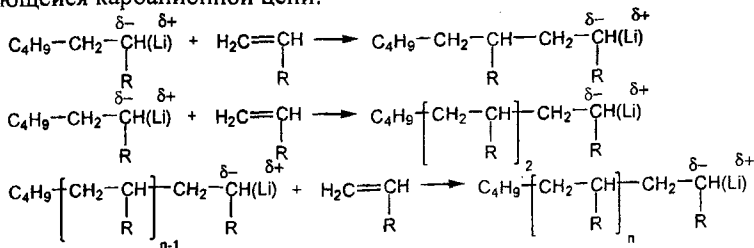


Рассмотрим механизм анионной полимеризации α -замещенных этиленов в присутствии бутиллития:

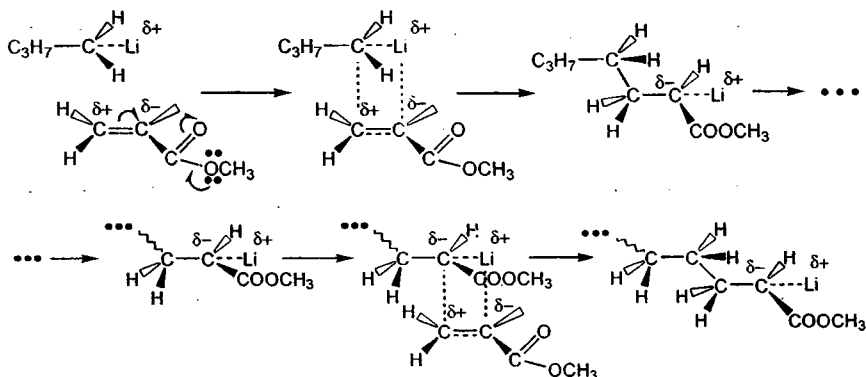
1. Иницирование протекает путем внедрения мономера по сильно поляризованной связи литий – углерод:



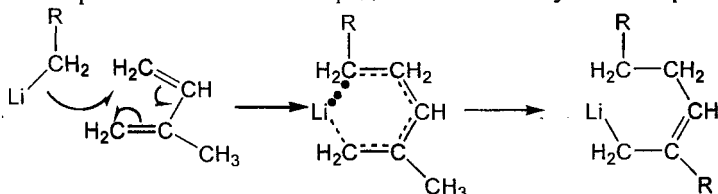
2. Рост цепи осуществляется за счет дальнейшего последовательного внедрения мономера по поляризованной связи литий – углерод и роста образующейся карбанионной цепи:



Механизм внедрения мономера в молекулу металлоорганического соединения сложен и малоизучен. Предполагают, что присоединению молекулы мономера предшествует образование координационного комплекса с катализатором согласно полярности мономера, например для метилметакрилата и бутиллития:



При полимеризации изопрена в присутствии литийорганического соединения образование комплекса представляется следующим образом:



В комплексе металл связан с мономером координационной связью и поэтому такого рода механизм называется **анионно — координационным**.

В промежуточном комплексе мономер — катализатор наблюдается определенное пространственное расположение молекулы мономера, что в некоторых случаях приводит к последующему образованию стереорегулярных полимеров. Строение промежуточного комплекса и пространственное расположение молекулы мономера в нем (и соответственно в макромолекуле полимера) зависят от полярности связи металл — углерод и среды, в которой протекает полимеризация, а также строения алкильной группы катализатора. Показано, что стереорегулярные полимеры получают при использовании литийорганических соединений с объемной алкильной группой (бутиллитий, изопропиллитий, трифениллитий). Степень полярности связи в органических соединениях щелочных металлов повышается в ряду

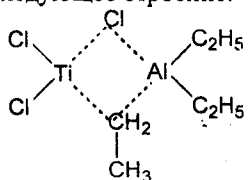


Чем более полярна связь металл — углерод в катализаторе, тем больше механизм полимеризации приближается к чисто анионному за счет об-

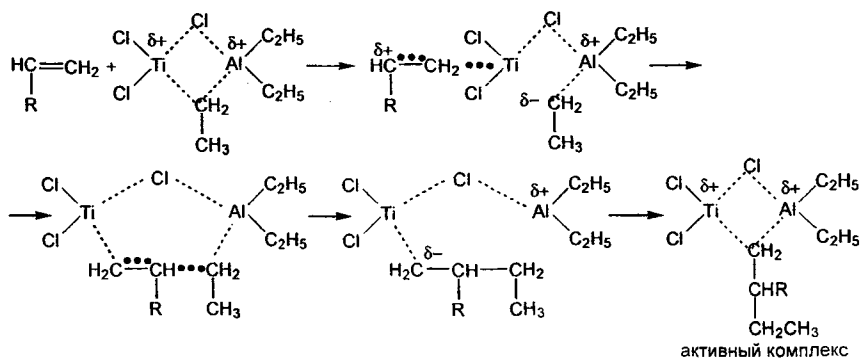
разования свободных ионов ($R^{\cdot} + A^{\cdot}$). При относительно малой полярности этой связи активный центр полимеризации представляет поляризованную молекулу ($\sim C^{\delta+}-B^{\delta-}$), и полимеризация протекает по анионно – координационному механизму.

Наименьшей полярностью обладает связь литий – углерод. Поэтому полимеризация в присутствии литий – органических соединений протекает по анионно – координационному механизму с образованием стереорегулярных полимеров. Причем пространственное строение полимера зависит также от полярности растворителя. Так, при полимеризации метил-, изопропил-, циклогексилметакрилатов в присутствии литийорганических соединений в толуоле при низких температурах были получены изотактические полиметилметакрилат, полиизопропилметакрилат и полициклогексилметакрилат. В аналогичных условиях, но в присутствии полярного растворителя, получены синдиотактические полимеры.

Более сильной стереорегулирующей способностью обладают катализаторы Циглера – Натта, которые представляют собой комплекс металлоорганических соединений элементов I – III групп и галогенидов элементов IV – VII групп. Наиболее используются среди них комплексы металлоорганических соединений алюминия и хлорида титана, например $Al(C_2H_5)_3 \times TiCl_3$, который имеет следующее строение:

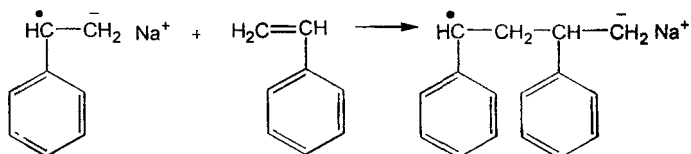
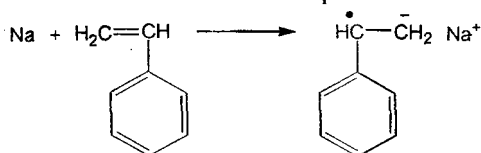


Предполагается, что образование активного центра и дальнейший рост цепи происходит путем внедрения мономера по связи титан – углерод аналогично взаимодействию литийорганических соединений с мономером с дальнейшим разрывом связи алюминий – углерод и образованием связи алюминий – углерод мономера:

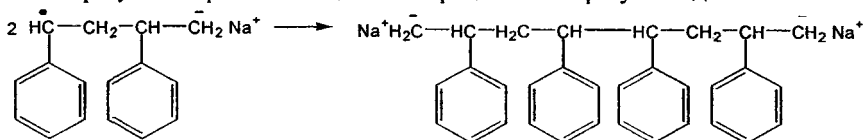


Здесь также мономер присоединяется двумя своими функциями и при этом его молекула принимает определенное пространственное расположение, которое сохраняется в процессе роста цепи, в результате чего получаются стереорегулярные полимеры. Обычно используют гетерогенные катализаторы Циглера – Натта. Это снижает разрушающее влияние полярного растворителя на промежуточный координационный комплекс и способствует образованию стереорегулярных полимеров.

Механизм анионной полимеризации в присутствии щелочных металлов очень близок к механизму полимеризации в присутствии металлоорганических соединений. Однако промежуточной стадией полимеризации со щелочными металлами является образование ион – радикала:



Димерный ион – радикал является одновременно карбанионом и радикалом и может участвовать как анионной, так и в радикальной полимеризации. В результате рекомбинации ион – радикалов образуются дианионы:



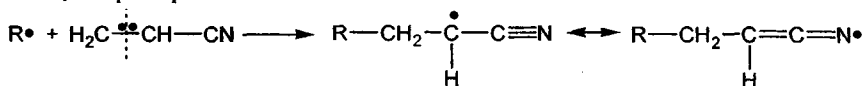
и далее полимеризация идет по анионному механизму.

Важной особенностью анионной полимеризации с использованием металлических, металлоорганических и комплексных катализаторов является то, что рост цепи осуществляется при участии карбаниона или тесной ионной пары и при этом концевая группа растущей макромолекулы, обладая достаточной активностью, в то же время достаточно стабильна. Поэтому анионная полимеризация в отсутствие примесей, способных привести к обрыву цепи во многих случаях может протекать без обрыва цепи до полного исчерпания мономера. В результате образуются очень длинные макромолекулы с большой молекулярной массой, содержащие активные центры, способные инициировать дальнейшую полимеризацию. Такие полимеры называют *живыми полимерами*. При добавлении к ним другого полимера или олигомера можно получить блоксополимеры с заданными характеристиками.

Если инициирование происходит достаточно быстро, так что все активные центры начинают расти почти одновременно, то полимерные молекулы будут расти в течение одного и того же времени. Образующийся в результате полимер будет монодисперсен по молекулярному весу. Такие полимеры имеют фиксированные температуры фазовых переходов (плавления, стеклования и кристаллизации).

Для аннигиляции «живых» концевых групп по окончании процесса полимеризации в систему вводят ингибиторы – протондонорные вещества (вода, кислоты).

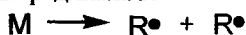
Радикальная полимеризация сопровождается гомолитическим разрывом π -связи или σ -связи и образованием свободных радикалов, которые могут быть резонансно стабилизированы практически всеми заместителями, например:



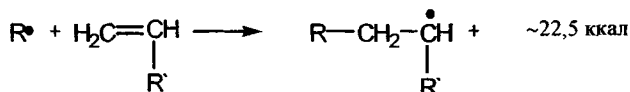
Поэтому радикальная полимеризация менее избирательна, чем ионная и характерна практически для всех соединений, имеющих двойные углерод – углеродные связи.

Механизм радикальной полимеризации можно рассмотреть в общем виде для α -замещенных этиленов:

1. Стадия иницирования состоит из двух реакций. Первая заключается в образовании свободных радикалов в результате тех или иных реакций, основная из которых – гомолитический распад молекулы инициатора I на два радикала R·

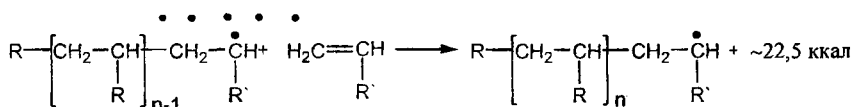
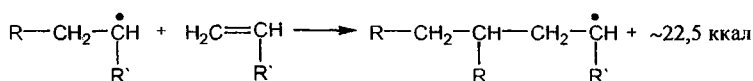


Вторая стадия иницирования заключается в присоединении такого радикала к первой молекуле мономера с образованием свободнорадикального активного центра:



Поскольку гомолитический разрыв связей требует затрат энергии, первая стадия реакции иницирования протекает медленно.

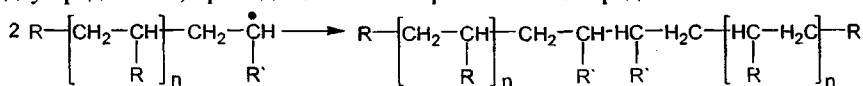
2. Реакции роста цепи состоят из последовательного ряда элементарных актов взаимодействия свободного радикала с ненасыщенными молекулами мономера, сопровождающихся гетеролитическим разрывом π -связей мономера и образованием σ -связи с неспаренным электроном свободного радикала. Второй электрон π -связи при этом остается неспаренным и строение активного центра сохраняется. За счет разности энергий σ - и π -связей реакция роста цепи экзотермична:



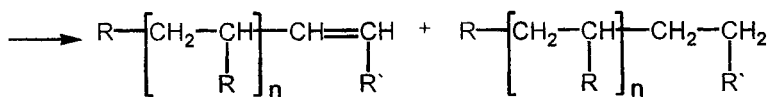
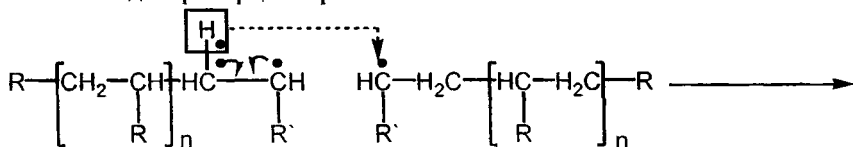
Свободнорадикальная частица обладает высоким запасом энергии, поэтому реакции роста цепи протекают очень быстро.

3. Обрыв материальной цепи также может происходить с обрывом кинетической цепи или без ее обрыва.

Обрыв кинетической цепи связан с исчезновением неспаренного электрона и может осуществляться за счет взаимодействия между собой двух радикалов, приводящего либо к рекомбинации радикалов:

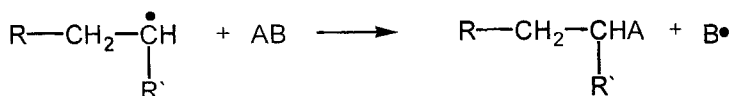


либо диспропорционированию:

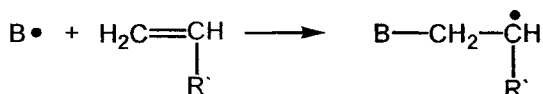


Если в результате реакции обрыва материальной цепи активный центр переходит на другую частицу, то такие реакции называются **реакциями передачи цепи**.

Предположим, что в среде, где происходит полимеризация, находится насыщенная молекула АВ. Если растущая цепь (свободный полимерный радикал) обладает достаточной энергией для разрыва связи А-В, то при соударении такого радикала с молекулой АВ происходит обрыв молекулярной цепи с одновременным возникновением нового свободного радикала по схеме:

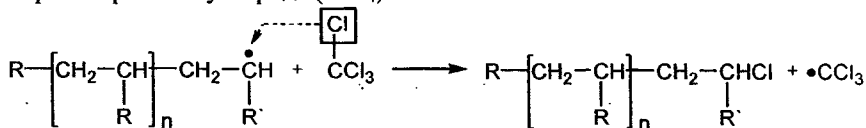


Новая частица с активным центром может начать другую цепь реакций с образованием другой материальной цепи:



В этом случае кинетическая цепь не прерывается. Реакции передачи цепи реализуются при взаимодействии растущего радикала с растворителем, примесями или макромолекулой полимера.

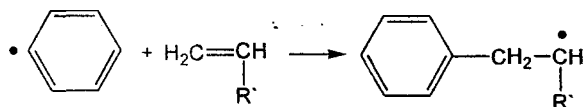
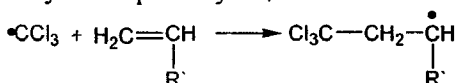
Схему реакции передачи цепи через растворитель можно рассмотреть на примере полимеризации производных этилена в присутствии четыреххлористого углерода (CCl_4):



или в бензоле:

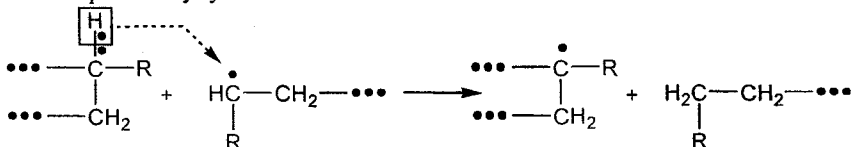


Образующиеся радикалы взаимодействуют далее с мономером, начиная новую материальную цепь:

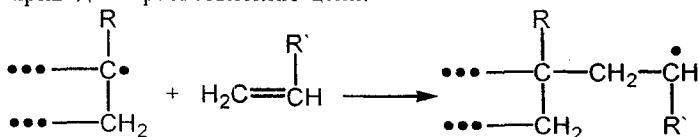


Изменяя количество растворителя, можно регулировать молекулярный вес полимера.

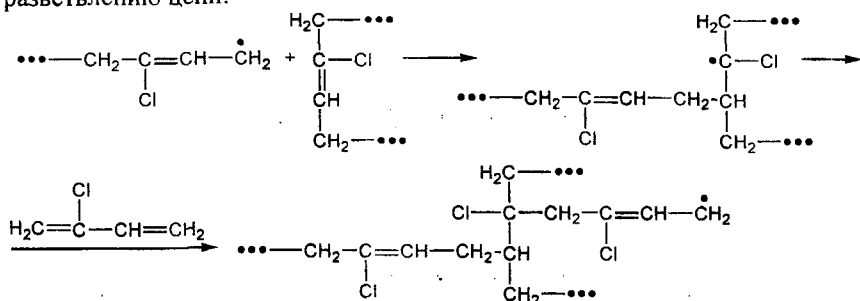
При передаче цепи на макромолекулу полимера последняя теряет, например, атом водорода при соударении с растущей цепью и превращается в макромолекулу по схеме:



Дальнейшее взаимодействие образованного макрорадикала с мономером приводит к разветвлению цепи:



При полимеризации диеновых соединений возможно взаимодействие макрорадикала с двойной связью макромолекулы, что также приводит к разветвлению цепи:



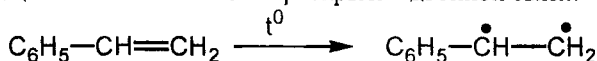
Таким образом, при радикальной полимеризации образуются всегда разветвленные полимеры, причем степень разветвления не регулируется. Реакции обрыва цепи происходят нерегулярно, поэтому полимеры полидисперсны по молекулярному весу и имеют некоторый интервал температур фазовых переходов.

4.2.1. РАЗЛИЧНЫЕ СПОСОБЫ ГЕНЕРАЦИИ РАДИКАЛОВ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ (ТЕРМИЧЕСКИЙ, ФОТОХИМИЧЕСКИЙ, РАДИАЦИОННЫЙ, УЛЬТРАЗВУКОВОЙ, ХИМИЧЕСКИЙ)

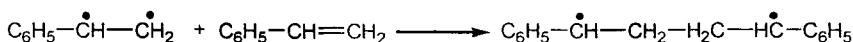
[1] – с. 73 – 78, [2] – с. 40, [3] – с. 164 – 177.

Процесс возбуждения мономера, то есть превращение его в радикал на первой стадии реакции радикальной полимеризации требует затрат значительного количества энергии, которое должно быть сообщено молекуле мономера. Существуют разные способы передачи энергии молекуле мономера.

При *термическом иницировании* свободные радикалы возникают под действием тепла, то есть при нагревании до определенной температуры. Так, для стирола образование свободного радикала можно представить как процесс гомолитического раскрытия двойной связи:

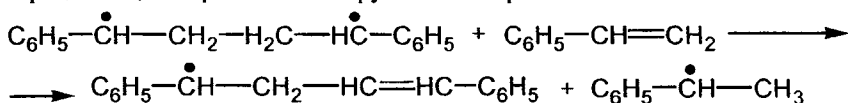


и последующее взаимодействие бирадикала с молекулой мономера:



Однако в реакциях с бирадикалами велика вероятность внутримолекулярной циклизации в результате рекомбинации свободнорадикальных концов растущей макромолекулы, что приводило бы к образованию пре-

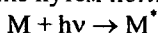
имущественно низкомолекулярных продуктов. Поэтому предполагают, что при дальнейшем взаимодействии бирадикала и мономера образуются монарадикалы, которые и инициируют полимеризацию:



Скорость термического инициирования резко зависит от температуры. Только чистый стирол полимеризуется при нагревании достаточно быстро. Другие мономеры, например метилметакрилат, полимеризуются при нагревании в отсутствие примесей крайне медленно. Многие очищенные мономеры вообще не полимеризуются при нагревании. В большинстве случаев такие реакции полимеризации инициируются за счет термического разложения примесей, присутствующих в мономере.

При *фотохимическом инициировании* радикалы образуются в результате УФ – облучения чистого мономера или мономера, содержащего катализатор или фотосенсибилизатор.

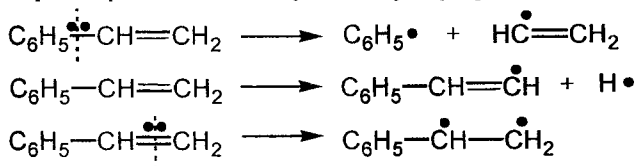
При фотолизе некоторые мономеры переходят в возбужденное состояние путем поглощения кванта света:



Возбужденные частицы в результате последующего гомолиза распадаются на радикалы:

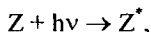


Природа радикалов $\text{R}\cdot$ и $\text{R}'\cdot$ выяснена не достаточно точно. Например, для стирола предложены следующие пути разрыва связи:

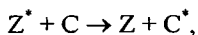


Образующиеся бирадикалы далее превращаются в монарадикалы также как и при чисто термическом инициировании.

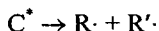
К методу фотохимического инициирования относится также применение *фотосенсибилизаторов*, вызывающих гомолиз мономера или инициатора, которые не переходят в возбужденное состояние при облучении светом обычно применяющейся частоты. Фотосенсибилизатор Z возбуждается:



а затем передает свою энергию соединению C (мономеру или инициатору):



в результате последующего разложения которого в возбужденном состоянии образуются радикалы:



Таким образом, роль фотосенсибилизатора сводится к тому, чтобы передать энергию света частоты ν соединению C, которое само не возбуждается под действием света. В качестве фотосенсибилизатора часто используют бензофенон, красители (флуоресцеин, эозин) и некоторые другие соединения.

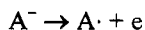
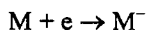
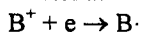
При *радиационном иницировании* молекулярное возбуждение с последующим образованием радикалов протекает под воздействием ионизирующего излучения (γ -лучей, рентгеновских лучей, ускоренных электронов – β -лучей). Процесс аналогичен фотолизу, но из-за более высоких энергий ионизирующего излучения происходит ионизация мономера с выбросом электрона по схеме:



При диссоциации катиона может образоваться радикал:



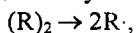
Выброшенный электрон может присоединиться к катиону B^+ с образованием радикала, либо к мономеру с образованием и последующим распадом аниона:



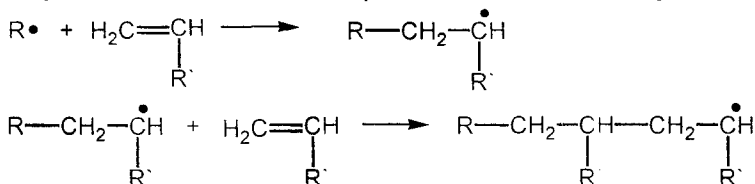
Таким образом, при радиоллизе олефинов образуются катионы, анионы и свободные радикалы, которые в зависимости от условий могут иницировать полимеризацию. В большинстве случаев полимеризация под действием ионизирующего излучения является радикальным процессом. Ионы обладают устойчивостью, необходимой для иницирования полимеризации, только при низких температурах. При комнатной и более высоких температурах они, как правило, нестабильны и диссоциируют с образованием радикалов.

При фотохимическом и радиационном способе используются иные источники энергии, нежели температура. Поэтому они позволяют проводить полимеризацию при комнатной температуре или охлаждении.

Химическое иницирование полимеризации производится введением в систему свободных радикалов извне в виде соединений, легко распадающихся в условиях реакции с образованием свободных радикалов:



которые за счет взаимодействия с мономером приводят к образованию свободнорадикальных активных центров, вызывающих полимеризацию:

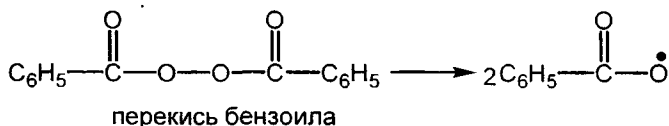
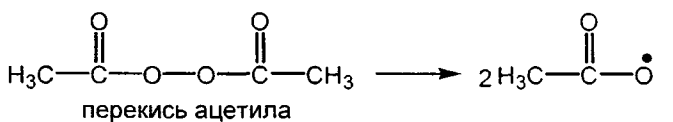


Первая стадия инициирования полимеризации отличается небольшой энергией активации, что повышает ее скорость и, следовательно, скорость всего процесса полимеризации.

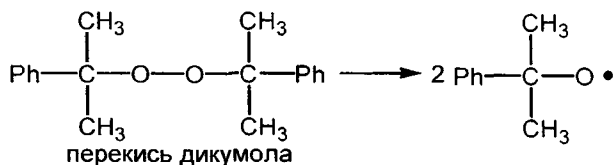
4.2.2. ПОНЯТИЕ ОБ АКТИВАТОРАХ, ИНГИБИТОРАХ И ИНИЦИАТОРАХ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, СТАБИЛИЗАТОРЫ МОНОМЕРОВ

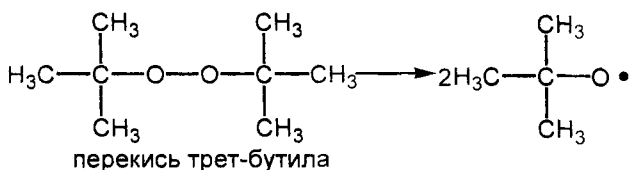
[1] – с. 74 – 78, 80 – 83; [2] – с. 40, 42; [3] – с. 164 – 165, 175 – 178.

Инициаторами называют вещества, легко распадающиеся в условиях реакции на свободные радикалы и вследствие этого используемые для химического инициирования полимеризации. К ним относятся соединения, имеющие связи O–O, S–S, N–O с невысокой энергией диссоциации [порядка 25 ккал/моль (105 – 168 кДж/моль)], однако достаточной, чтобы не разлагаться слишком быстро. Из них наиболее применимы органические пероксиды и гидропероксиды, неорганические пероксиды. К ним относятся ацилперекиси, например перекись ацетила и перекись бензоила:

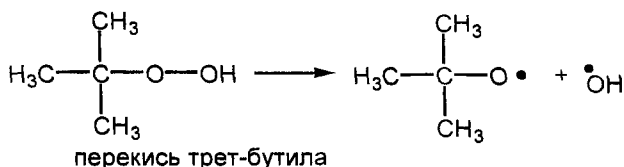
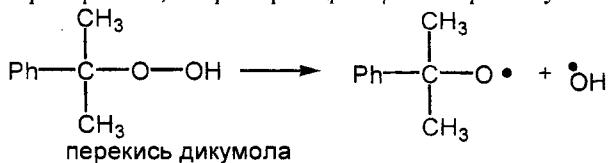


алкилперекиси, например перекись дикумола и *трет*-бутила:

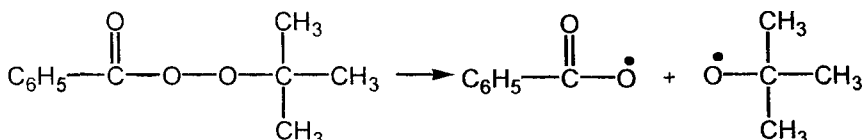




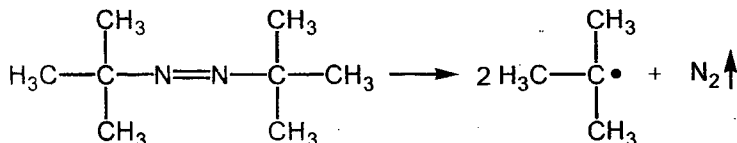
гидроперекиси, например гидроперекись *трет*-бутила и кумола:



перэфиры, например *трет*-бутилпербензоат:



В качестве инициаторов применяют также азо- и диазосоединения, легкость разложения которых обусловлена выделением низкоэнергетической молекулы азота, хотя энергия диссоциации связи C-N достаточно высока [70 ккал/моль (293 кДж/моль)]; например 2,2-азо-*бис*-изобутиронитрил:



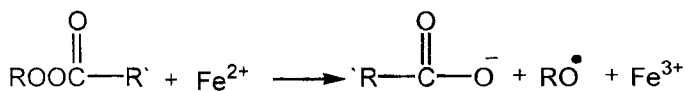
В зависимости от условий полимеризации инициатор может распадаться на свободные радикалы при нагревании (термически), под действием ультрафиолетового облучения (фотохимически) или в результате воздействия ионизирующего облучения (радиохимически). В случае термически катализируемой полимеризации различные инициаторы применяют при разных температурах, определяющихся скоростью их разложения. Так, азо-*бис*-изобутиронитрил обычно применяют при 50–70 °С, перекись аце-

тила – при 70–90°C, перекись бензоила – при 80–95°C, перкись дикумола и перекись *трет*-бутила – при 120–140°C.

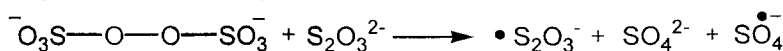
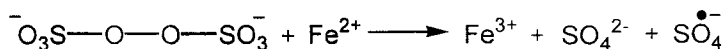
При радикальной полимеризации часто используют **окислительно – восстановительное инициирование**, которое в стоматологии называют также химическое. В этом случае в реакционную смесь вместе с инициатором вводят восстановитель, который называют **активатором инициирования**. В качестве активатора часто используют соли двухвалентного железа (Fe^{2+}) и других металлов (Cr^{3+} , V^{2+} , Ti^{3+} , Co^{2+} , Cu^+), а также сульфиты (SO_3^{2-} , HSO_3^-), тиосульфаты ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), третичные ароматические амины ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NR}_2$), оксокислоты, оксиальдегиды. Между инициатором и активатором протекают окислительно – восстановительные реакции с образованием свободных радикалов, инициирующих полимеризацию, например между перекисью водорода и солями железа (II):



между органическими перекисями и солями железа (II):



между персульфатами и солями железа (II), сульфитами или тиосульфитами:



Окислительно – восстановительные реакции протекают со значительно меньшей энергией активации (50–84 кДж/моль) по сравнению с термическим распадом перекисных соединений (125–170 кДж/моль), что позволяет проводить полимеризацию при более низких температурах (0–50°C).

К числу других исследованных окислительно – восстановительных реакций относятся:

1. Использование таких восстановителей, как HSO_3^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ в сочетании с окислителями, например Cu^{2+} , Fe^{3+} , ClO_3^- и H_2O_2 .

2. Окисление тиомочевин ионами BrO_4^- , MnO_4^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и Fe^{3+} , а также H_2O_2 .

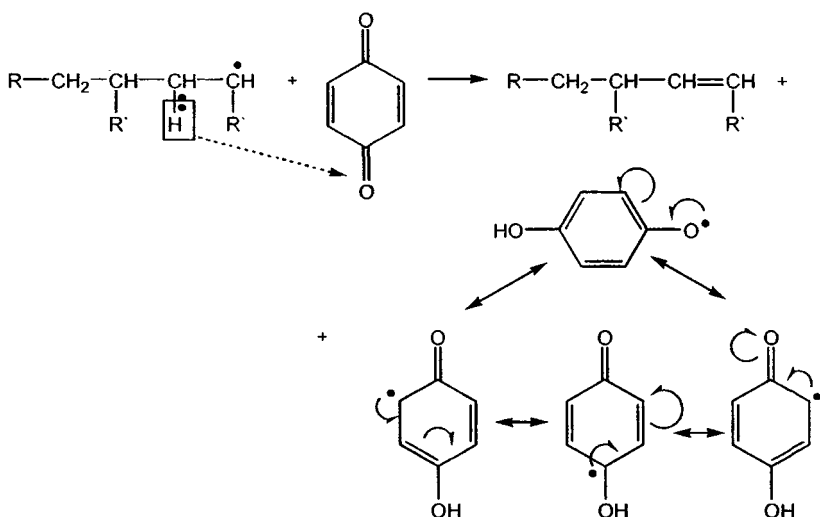
3. Окисление различных органических соединений ионами Ce^{4+} или V^{5+} , например:



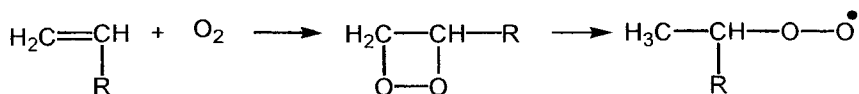
В присутствии ряда веществ полимеризация мономеров подавляется. Действие таких веществ основано на том, что они реагируют с инициатором и растущими радикалами, превращая их в нерадикальные соединения или радикалы с очень низкой реакционной способностью, недостаточной для поддержания реакции роста цепи. По эффективности такие вещества делятся на ингибиторы и замедлители. Ингибиторы уничтожают все имеющиеся в системе радикалы, в результате чего полимеризация не идет до полного исчерпания ингибитора. Замедлители менее эффективны и нейтрализуют только часть радикалов, что приводит только к замедлению реакции полимеризации. В качестве ингибиторов используют многоатомные фенолы (гидрохинон, пирокатехин, пирогаллол), ароматические амины (N-фенил-2-нафтиламин, 4-амино-1-нафтол), ароматические нитросоединения (тринитробензол, пикриновая кислота), серу, йод. Как ингибиторы применяют также медные, железные, хромовые соли уксусной, салициловой, акриловой и метакриловой кислот.

Механизм действия ингибитора можно рассмотреть на примере хинона, который, отнимая атом водорода от растущей цепи, превращается в семихинон:

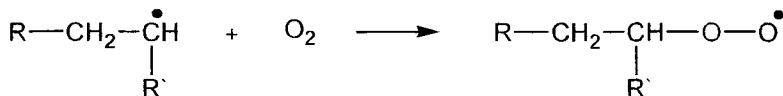
Радикал семихинона вследствие эффекта сопряжения обладает малой реакционной способностью и присоединяется к растущему радикалу, обрывая реакцию цепи:



Кислород может быть как ингибитором, так и инициатором процесса полимеризации. Это зависит от характера соединений, которые он образует с мономером:



или со свободным радикалом:



Если образующиеся алкилперекисные радикалы обладают малой реакционной способностью, то кислород является ингибитором, если наоборот – инициатором радикальной полимеризации.

Поскольку ингибиторы дезактивируют активные центры мономера, они применяются также как стабилизаторы мономеров. Количество стабилизатора, достаточное для предохранения мономера от преждевременной полимеризации в течение длительного времени, колеблется в пределах 0,1 – 1 % от веса мономера.

4.3. ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ АКРИЛОВОЙ И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ И ИХ ЭФИРОВ

4.3.1. АКРИЛОВАЯ (ПРОПЕНОВАЯ) И МЕТАКРИЛОВАЯ (2-МЕТИЛПРОПЕНОВАЯ) КИСЛОТЫ, ИХ ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА [1] – с.404–407, [10] – с.243–245.

Многие полимеры и сополимеры, используемые в стоматологии как конструкционные материалы для изготовления протезов, а также как пломбировочные материалы, построены на основе акриловой и метакриловой кислот и их эфиров, в основном метилакрилата и метилметакрилата.

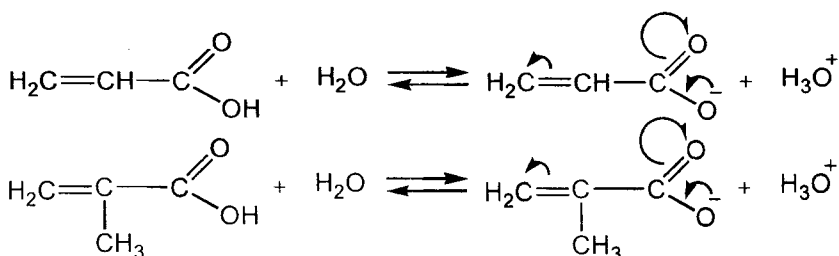
Акриловая кислота (систематическое название пропенвая кислота) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$ при обычных условиях представляет собой жидкость с резким запахом, т. пл. 12 °С, т. кип. 142 °С.

Метакриловая кислота (по международной номенклатуре называется 2-метилпропенвая кислота) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ также при обычных условиях жидкость с резким запахом, т. пл. 16 °С, т. кип. 160,5 °С.

Акриловая и метакриловая кислоты относятся к классу α,β -ненасыщенных карбоновых кислот. Их химические свойства обусловлены наличием в молекулах карбоксильной группы, а также двойной связи.

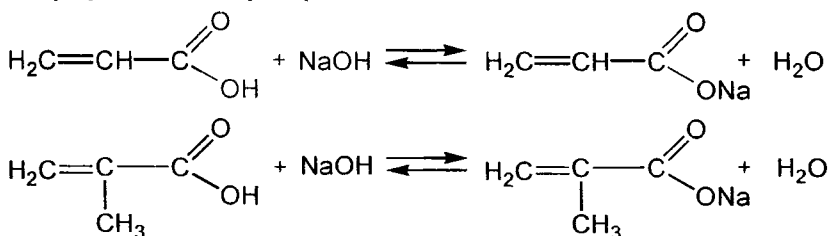
Как карбоновые кислоты, акриловая и метакриловая кислоты:

1. При растворении в воде диссоциируют на ионы и имеют кислую реакцию среды:

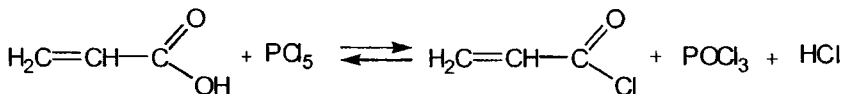


Наличие двойной связи в α -положении к карбоксильной группе за счет π, π -сопряжения между ними способствует большей делокализации отрицательного заряда в акрилат- и метакрилат-анионах, а значит и большей их стабилизации по сравнению с анионами соответствующих предельных карбоновых кислот. Поэтому акриловая и метакриловая кислоты более сильные кислоты, чем пропановая и 2-метилпропановая.

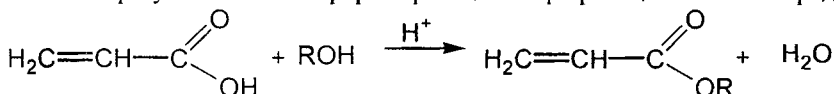
2. При взаимодействии с оксидами некоторых металлов или щелочами образуют соли, например:



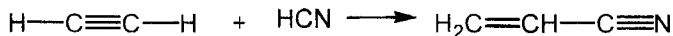
3. При обмене гидроксильной группы в карбоксиле на галоген дают галогенангидриды:



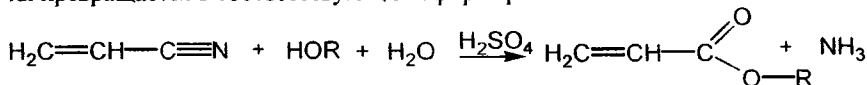
4. Образуют сложные эфиры в реакции этерификации в кислой среде:



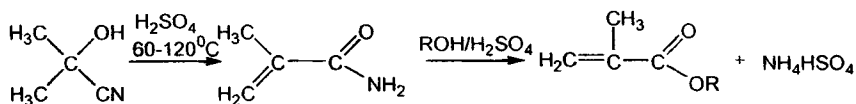
На практике сложные эфиры акриловой и метакриловой кислот получают через производные. Так, для получения акрилатов обычно исходят из ацетилена, который в присутствии катализаторов – солей оксида меди (I) – присоединяет синильную кислоту и дает акрилонитрил:



Образовавшийся акрилонитрил в присутствии спирта и серной кислоты превращается в соответствующий эфир акриловой кислоты по схеме:

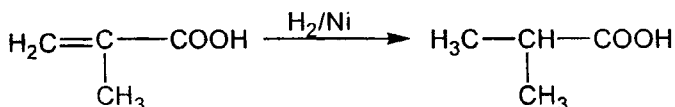
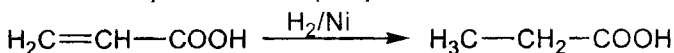


Эфиры метакриловой кислоты получают аналогичным путем из ацетонциангидрина в две стадии (дегидратация, омыление и этерификация соответствующими спиртами):

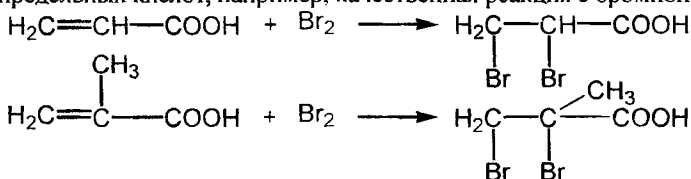


Наряду со свойствами, характерными для всех кислот, акриловая и метакриловая кислоты обладают еще некоторыми свойствами, обусловленными наличием в их радикалах двойных связей. Эти свойства проявляются в их способности вступать в реакции присоединения.

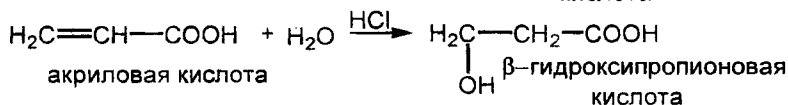
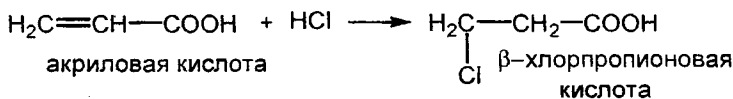
1. Присоединение водорода протекает легко в присутствии катализаторов (платиновой черни или мелкоизмельченного никеля):

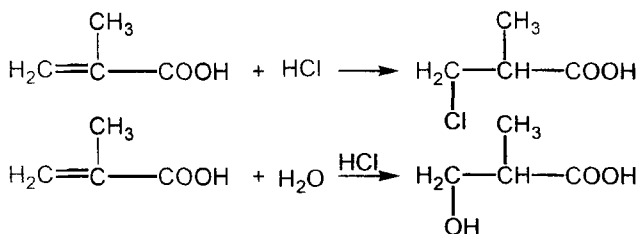


2. Присоединение галогенов приводит к образованию галогенопроизводных предельных кислот, например, качественная реакция с бромной водой:

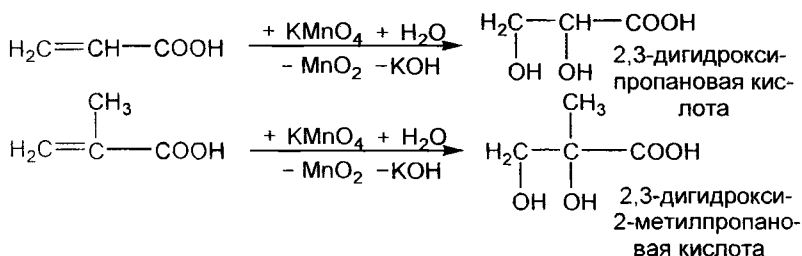


4. Присоединение галогеноводородов, например HCl и воды в кислой среде идет против правила Марковникова вследствие электроноакцепторного влияния карбоксильной группы (отрицательного индуктивного и отрицательного мезомерного эффектов):



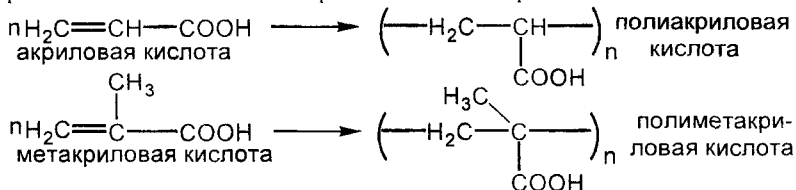


5. При осторожном окислении в водных растворах перманганата калия (KMnO_4) в присутствии щелочи идет реакция гидроксирования (реакция Вагнера) с образованием дигидроксикислот:



Данная реакция также является качественной реакцией на ненасыщенность в акриловой и метакриловой кислотах.

5. Характерной особенностью акриловой и метакриловой кислот и их эфиров является склонность к реакциям полимеризации:



Во избежание преждевременной полимеризации при хранении добавляют ингибиторы, например гидрохинон.

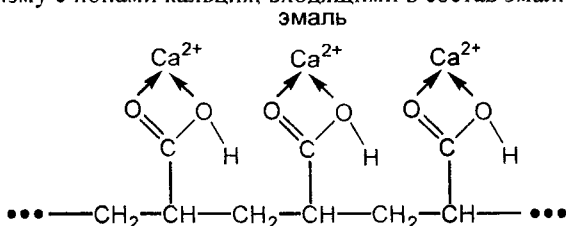
Полимеры на основе акриловой и метакриловой кислот проявляют химические свойства, обусловленные карбоксильными группами. Так, чистые полимеры акриловой и метакриловой кислот растворимы в воде за счет большого количества карбоксильных групп, способных к диссоциации. Поэтому в чистом виде они находят ограниченное техническое применение. Чаще всего их используют в небольших количествах для сополимеризации с другими виниловыми и диеновыми мономерами. Полученные сополимеры при взаимодействии с полифункциональными соединениями, например многоатомными спиртами или солями поливалентными метал-

$$\begin{array}{c}
 \cdots - \text{CH}_2 - \underset{\text{R}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{R}}{\text{CH}} - \cdots \\
 + \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{OH} \\ | \\ \text{CH} - \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{OH} \end{array} \longrightarrow \\
 \cdots - \text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{R}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{R}}{\text{CH}} - \cdots \\
 \longrightarrow \begin{array}{c} \cdots - \text{C}=\text{O} \\ | \\ \cdots - \text{CH}_2 - \underset{\text{R}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{HC}-\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{R}}{\text{CH}} - \cdots \\ | \\ \cdots - \text{C}=\text{O} \end{array}
 \end{array}$$

Chemical structure of a zinc complex of polyacrylate and polyvinylpyrrolidone. The structure shows a central Zn atom coordinated by two carboxylate groups from the polyacrylate chain (top left) and two hydroxyl groups from the polyvinylpyrrolidone chain (bottom). The polyacrylate chain is represented as ...-CH₂-CH(COO⁻)-... and the polyvinylpyrrolidone chain as ...-CH₂-CH(OH)-... with the Zn atom bridging the two chains.

Аналогичным образом происходит отверждение (вулканизация) оксидами многовалентных металлов синтетических каучуков на основе сополимеров акриловых кислот.

Введение акриловой или метакриловой кислоты в состав пломбирочного материала позволяет увеличить его взаимодействие с зубными тканями за счет образования хелатных структур по донорно – акцепторному механизму с ионами кальция, входящими в состав эмали и дентина:

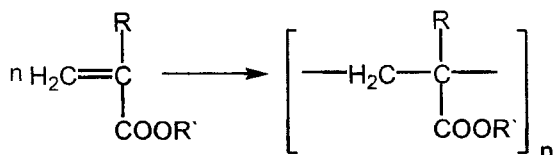


Большее применение нашли эфиры акриловой и метакриловой кислот. Полиакрилаты прозрачны и используются для изготовления различных прозрачных пластмасс и органического стекла. На основе полиметилметакрилата и его сополимеров с другими акрилатами созданы разнообразные стоматологические материалы, используемые как для создания протезов, так и для пломбирования зубов.

4.3.2. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАТОВ И МЕТАКРИЛАТОВ, ЕЕ РАДИКАЛЬНЫЙ МЕХАНИЗМ (A_R). ХИМИЧЕСКИ И ТЕРМИЧЕСКИ ИНИЦИИРОВАННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ (БЕНЗОИЛПЕРОКСИД). ПОЛИМЕРЫ ГОРЯЧЕГО И ХОЛОДНОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ. АКТИВАТОРЫ САМОТВЕРДЕЮЩИХ ПЛАСТМАСС (Fe^{2+} , ТРЕТИЧНЫЕ АМИНЫ). ОСТАТОЧНЫЙ МОНОМЕР. ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

[3] – стр. 176 – 177; [5] – стр. 72 – 89; [6] – стр. 16 – 17, 29 – 53, 65 – 75, 319 – 324; [8] – стр. 15 – 20, 75.

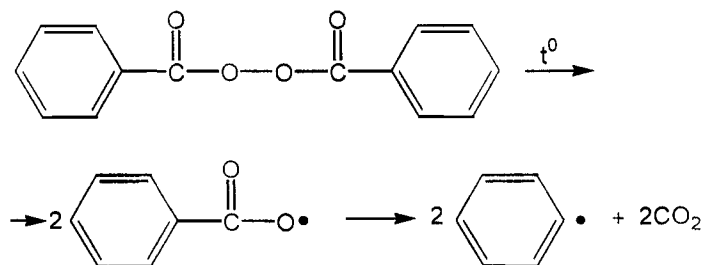
Полимеры на основе эфиров акриловой и метакриловой кислот – полиакрилаты и полиметакрилаты получают путем реакции полимеризации по схеме:



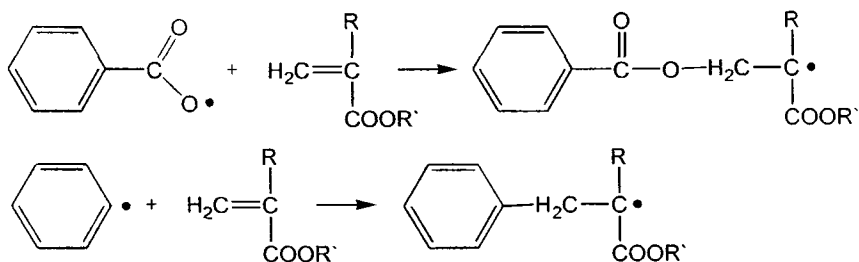
где R=H (акрилаты), CH₃ (метакрилаты)
R'=CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉ и т.д.

Полимеризацию осуществляют по радикальному механизму (A_R) с использованием химического инициирования процесса под действием инициатора – бензоилпероксида.

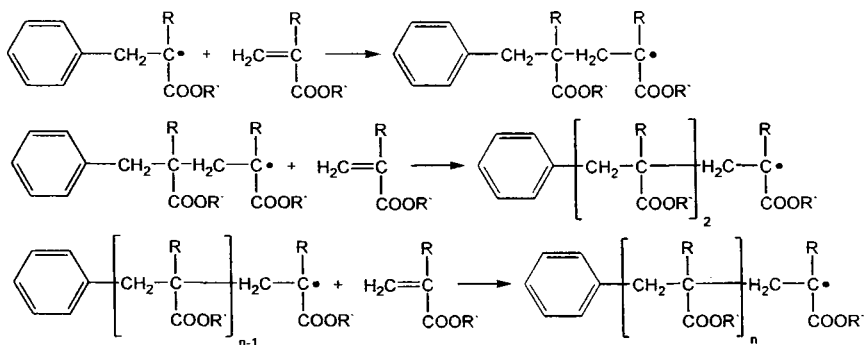
1. На первой стадии инициирования бензоилпероксид распадается под влиянием температуры (термически) или активатора (в результате окислительно-восстановительных реакций) на два бензоатных радикала, которые в дальнейшем разрушаются до фенильных радикалов с выделением CO_2 :



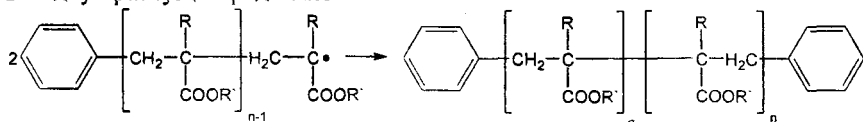
Образующиеся свободные радикалы взаимодействуют с молекулами мономера, активируя их и образуя центр роста полимерной цепи:



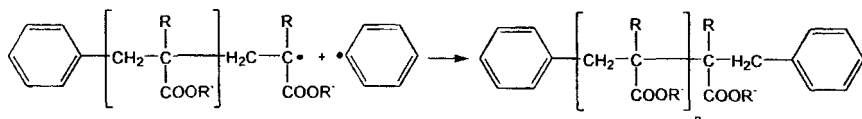
2. Рост полимерной цепи осуществляется за счет дальнейшего последовательного присоединения молекул мономера к активному центру, например:



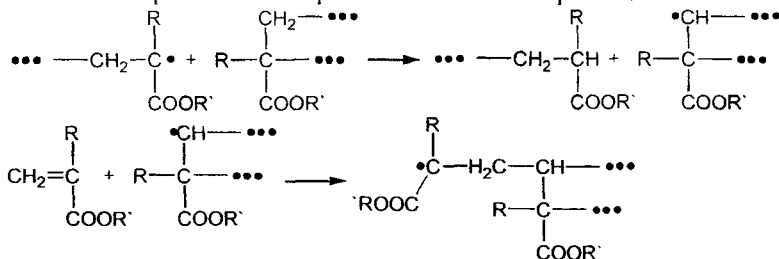
3. Процесс роста цепи обрывается неконтролируемо и образуется устойчивая макромолекула. Обрыв цепи может произойти при взаимодействии двух растущих радикалов



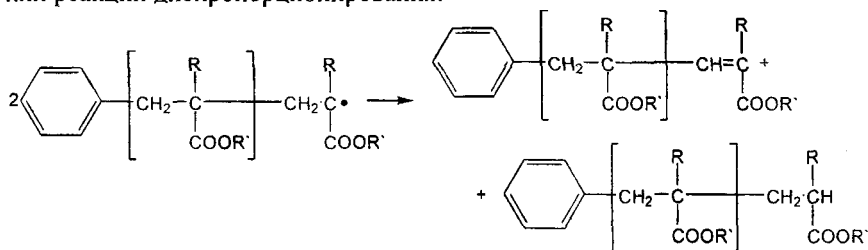
или растущего макрорадикала с радикалом инициатора, например фенильным радикалом:



или дезактивации растущей полимерной цепи за счет реакций передачи цепи, например на макромолекулу. Дальнейшее взаимодействие макрорадикала с мономером вызывает разветвление полимерной цепи:



или реакции диспропорционирования:

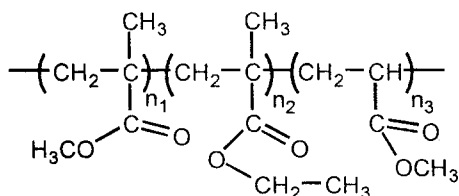


Полимеры на основе акрилатов и метакрилатов используются для создания различных стоматологических материалов. В практической стоматологии наиболее распространены двухфазные системы типа порошок – жидкость. Порошок представляет собой суспензионный акриловый гомополимер, обычно полиметилметакрилат, или сополимер метилметакрилата с эфирами акриловой или метакриловой кислот, винилацетатом, винилэти- лем, фторсодержащими олефинами. Порошок получают методом сус-

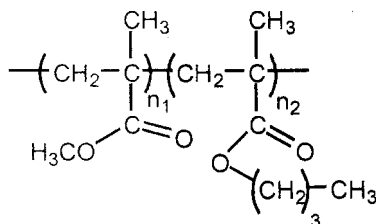
пензионной полимеризации по радикальному механизму с использованием инициатора – перекиси бензоила. Синтез проводят при температуре 80 – 84°C, а после 30 минут выдержки – до 95 °С. Жидкость является соответствующим мономером или смесью мономеров. При смешивании отдельно хранимых порошка и жидкости образуется формовочная масса, которая в зависимости от состава отверждается в результате взаимодействия компонентов смеси и полимеризации мономера либо при нагревании (термически), либо самопроизвольно. Первый тип материалов называется *пластмассой горячего отверждения*, второй – *пластмассой холодного отверждения* или *самотвердеющей пластмассой*.

Пластмассы горячего отверждения (фторакс, этакрил, акрел, акронил) в основном используются как конструкционные материалы для создания протезов и базисов протезов. Более широкое применение нашли пластмассы холодного отверждения. Они используются в стоматологии для исправления протезов, починки протезов, изготовления временных протезов, шин при пародонтозе, моделей, индивидуальных оттисковых ложек. Прочное место завоевали самотвердеющие пластмассы в качестве пломбирочных материалов.

Основную составляющую порошка конструкционных материалов для создания протезов, базисов протезов, а также пломбирочных материалов представляет суспензионный гомо- или чаще сополимер эфиров акриловой и метакриловой кислот с разными радикалами R в сложноэфирной группе, что определяет механические свойства данных полимеров. С ростом длины алифатического радикала от C₁ до C₈ увеличивается эластичность и морозостойкость, уменьшается плотность. Разветвление же радикала R увеличивает прочность в сравнение с полимерами, имеющими неразветвленные радикалы. Кроме того, полиметилметакрилаты значительно жестче полиакрилатов. Поэтому для придания пластичности материалу изготавливают сополимерные порошки, используя акрилаты в качестве сомономера, а также акриловые мономеры вводят в жидкость. При этом достигается эффект внутренней пластификации, которая более эффективна, чем внешняя пластификация с использованием веществ – пластификаторов, например диоктилфталата. Принцип внутренней пластификации применен в создании пластмассы горячего отверждения этакрил, в основу которой положен тройной сополимер метилметакрилата, этилметакрилата и метилакрилата в соотношении 89, 8 и 2 % соответственно:

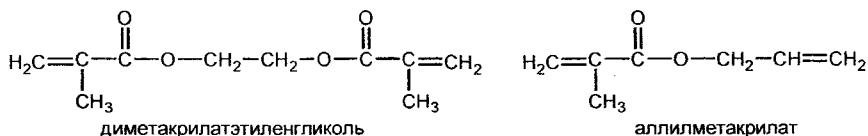


Основную составляющую порошка некоторых отечественных пломбировочных материалов, таких как норакрил-100, акрилоксид представляет двойной сополимер метилметакрилата и бутилметакрилата:



Жидкость пластмасс горячего и холодного отверждения в основном представляет собой мономер, чаще всего метилметакрилат, или смесь мономеров – соответствующих эфиров акриловой и метакриловой кислот. В жидкость пломбировочных материалов дополнительно вводится метакриловая кислота, за счет которой обеспечивается улучшение адгезии материала к зубным тканям в результате образования хелатных комплексов с ионами кальция неорганической составляющей зуба. Иногда метакриловая кислота в качестве сомономера входит в состав сополимерного порошка.

Для получения полимеров трехмерной структуры в жидкость вводят сшивагент – гетерофункциональное соединение, чаще всего содержащее в своем составе две не сопряженные двойные связи, которые как мономеры принимают участие в полимеризации, тем самым, сшивая макромолекулы. В качестве сшивагента используют, например:



Для предотвращения преждевременной полимеризации при хранении или транспортировке в состав жидкости пластмасс холодного и горячего отверждения добавляют стабилизатор мономеров – ингибитор, чаще всего гидрохинон или 2,2-дифенилпропан (в количестве 0,004–0,006 % по массе).

При смешивании полимерного порошка и мономерной жидкости между ними в несколько стадий протекают разные физико – химические процессы. В первый момент образуется система, напоминающая песок, залитый небольшим количеством воды (песочная стадия). Полимер начинает растворяться в мономере. Вначале растворяются внешние слои гранул полимера. Поверхностный слой гранулы набухает и частично переходит в мономер. Мелкие гранулы растворяются полностью. В результате образуется смесь размягченных набухших гранул полимера и раствора полимера

в мономере, которая представляет собой вязкую липкую массу (вязкая стадия), пристающую к стенкам сосуда, к шпателью. Вязко – липкая стадия наиболее удобна для формирования пломбы, поскольку обеспечивает прилипание (адгезию) формовочной массы к тканям зуба. По истечению некоторого времени адгезия массы теряется, она не липнет, не пристает к шпателью и легко отделяется от стенок сосуда (тестообразная стадия). Тестообразная стадия рекомендуется для изготовления базисов протезов. Образовавшаяся тестообразная масса легко формируется и постепенно приобретает вязкую резиноподобную консистенцию (резиноподобная стадия). Через некоторое время масса затвердевает (твердая стадия). Затвердевшая масса называется **полимеризат** и имеет гетерогенную структуру, в которой полимеризовавшийся мономер образует фазу – матрицу, в которую включены шарики полимерного порошка. От соотношения порошок: жидкость зависит относительное соотношение матричной и шариковой фаз в полимеризате, что влияет на свойства изделия, а также скорость затвердевания материала. Оптимальное соотношение порошок: жидкость составляет 1:3 по объему или 1:2 по массе. При наличии сшивагента в составе жидкости образуется полимеризат с пространственно сетчатой структурой.

В зависимости от вида работ формовочная масса используется на разных стадиях набухания. При наложении оптимальной считается вязкая стадия, поскольку адгезия материала, в том числе и к тканям зуба, на этой стадии максимальна. Для формирования базисов протезов используют период вязко-липкой и тестообразной стадий. На этих стадиях пластичность формовочной массы максимальна.

Скорость набухания и продолжительность отдельных консистентных состояний формовочной массы зависит от молекулярной массы порошка, его полидисперсности и природы. Порошки с большой молекулярной массой набухают медленнее, чем низкомолекулярные и высокодисперсные. Применение полидисперсных порошков позволяет пролонгировать отдельные стадии набухания за счет последовательного набухания сначала мелких, а затем более крупных частиц. Акриловые порошки, применяемые для пломбировочных материалов, отличаются от базисных материалов меньшей молекулярной массой (80000 – 100000), размером частиц, а также тем, что они содержат пигменты. При оптимальной полидисперсности жидкость можно замешать с меньшим количеством мономера, что сокращает полимеризационную усадку.

В порошке полимеров горячего отверждения содержатся лишь следы инициатора, который при нагревании распадается на радикалы, инициирующие полимеризацию. Нагрев обычно осуществляют погружением формы в ванну с водой, которая постепенно нагревается (рис.1). До 60°C процесс протекает плавно (медленно), при температуре выше 70 °C остаточная перекись бензоила быстро разлагается и скорость полимеризации резко возрастает.

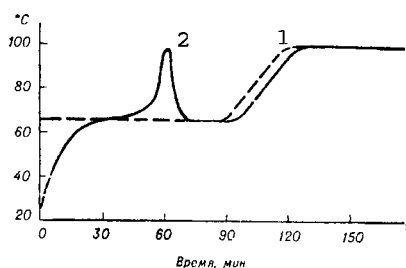
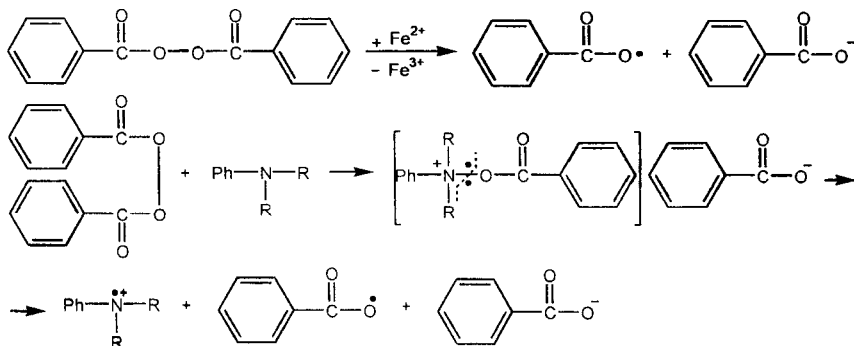


Рис.1. Температурная кривая полимеризующейся формовочной массы при предварительном нагревании воды до 65 °С.
1 – вода; 2 – пластмасса.

Процесс полимеризации экзотермичен и сопровождается выделением тепла в количестве 78,7 кДж/моль, что способствует ускорению полимеризации и саморазогреву пластмассы. В результате саморазогрева температура массы достигает примерно 100 °С, что обеспечивает хорошую конверсию мономера. После 60 мин выдержки воду подогревают до 100 °С в течение 30 мин и выдерживают 1–1,5 ч. По завершении полимеризации форму медленно охлаждают на воздухе.

Для инициирования полимеризации в самотвердеющих пластмассах

используются окислительно – восстановительные системы, состоящие из инициатора и активатора. Инициатор – перекись бензоила вводят в порошок при синтезе в количестве 1,5–1,8 %. Это позволяет при изготовлении самотвердеющих пластмасс исключить операцию смешивания полимерного порошка с взрывоопасной перекисью бензоила. В качестве активатора используют соли двухвалентного железа (Fe^{2+}) либо ароматические третичные амины. Под действием активатора перекись бензоила распадается на радикалы, вызывающие полимеризацию, по схемам:



Однако использование диметиланилина и других третичных аминов приводит к изменению цвета образующегося материала, было выяснено, что наименьшее влияние на изменение цвета (наибольшую цветостойкость) имеют ароматические третичные амины, имеющие алкильный заместитель в пара-положении. Поэтому в качестве активаторов самотвердеющих пластмасс используют такие третичные амины, как N,N-димети-

ламино-*n*-изопропилбензол, *N,N*-диметил-*n*-толуидин. Показано, что изменение цвета при использовании *N,N*-диметил-*n*-толуидина связано с наличием недометилированных бензольных колец в исходном толуоле.

Для предотвращения преждевременной полимеризации самотвердеющих пластмасс активатор обычно вводят в жидкость, а инициатор – в порошок. Мономерная жидкость содержит также стабилизаторы мономеров (гидрохинон).

Процесс полимеризации экзотермичен. Для метилметакрилата теплота полимеризации равна 78,7 кДж/моль. На первых стадиях взаимодействия

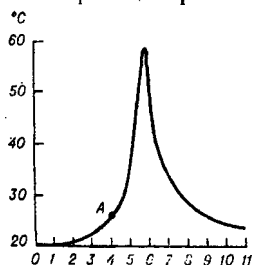


Рис.2. Температурная кривая полимеризации самотвердеющей пластмассы.

порошка и жидкости самотвердеющих пластмасс температура не меняется (рис.2), наблюдается индукционный период, на протяжении которого полимер находится в пластическом состоянии. Далее индукционный период переходит в бурный процесс протекания реакции полимеризации и температура резко повышается, что приводит к быстрому затвердеванию.

Для самотвердеющих пластмасс время индукционного периода, в течение которого полимер сохраняет свои пластические свойства, пригодные для формирования изделия, например, пломбы, называется жизнеспособностью или рабочим временем материала. В зависимости от марки акриловые пломбы затвердевают в течение $4 \div 15$ мин.

Процесс полимеризации при отверждении стоматологических материалов не протекает количественно, и полимеризат всегда содержит остаточный мономер. Причем часть оставшегося в полимеризате мономера связана силами Ван-дер-Ваальса с макромолекулами полимера (связанный мономер), другая часть находится в свободном состоянии (свободный мономер). Свободный мономер мигрирует к поверхности изделия (или пломбы) и растворяется в средах, контактирующих с ним, в частности в слюне, что может вызывать неприятные ощущения из-за токсичности мономера. Вымывание остаточного мономера вызывает разрыхление материала, что уменьшает его прочность и твердость. Показано, что резкое снижение прочности наблюдается при содержании остаточного мономера более 3 %. Поэтому при изготовлении изделий нужно добиваться уменьшения содержания остаточного мономера.

Степень превращения данного мономера в полимер зависит от природы инициатора, температуры, времени полимеризации и других факторов. Уменьшить содержание остаточного мономера можно нагреванием (обычно до 100°C в кипящей воде). Однако не всегда это возможно. Уменьшить содержание остаточного мономера можно также путем увели-

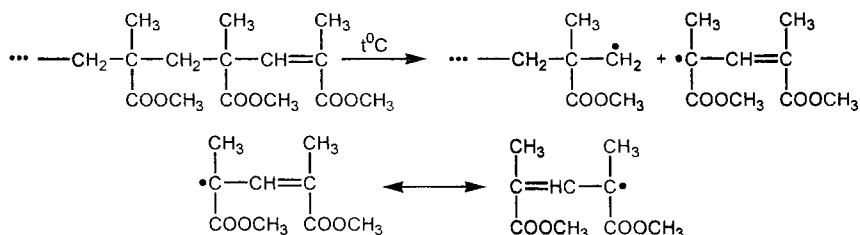
чения молекулярной массы мономерных соединений (уменьшение их летучести и подвижности). Для достижения этой цели в состав жидкости вводятся олигомерные эфиры акриловой и метакриловой кислот.

Пластмассы горячего отверждения содержат меньше остаточного мономера (до 0,5 %), чем самотвердеющие (3 – 5%). Саморазогревание самотвердеющих пластмасс не всегда бывает достаточным условием для уменьшения содержания мономера (до 2,9 %).

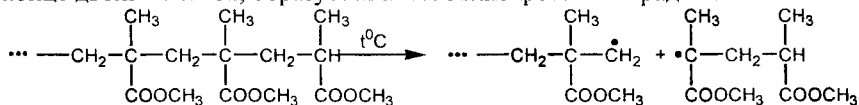
Под воздействием высоких температур (~300°C) наряду с другими процессами в полимере может происходить отщепление мономера с конца макромолекулярной цепи. Такой процесс называется деполимеризация. Выход мономера зависит от природы мономера, условий его синтеза и термического расщепления.

Теплота полимеризации α, α -дизамещенных мономеров, в частности метилметакрилата, приводящей к образованию полимеров с четвертичными атомами углерода, мала и составляет ~10 ккал/моль (41,8–54,3 кДж/моль), что почти в два раза меньше теплоты полимеризации монозамещенных мономеров, например метилакрилата ~20 ккал/моль (83,6 кДж/моль). Поэтому реакция деполимеризации полимеров, содержащих четвертичный атом углерода, а именно – полиметилметакрилата, протекает значительно легче, чем полимеров, содержащих только третичные (полиметилметакрилат) и вторичные (полиэтилен) атомы углерода. Кроме того, образующийся при деполимеризации полиметилметакрилата третичный радикал более устойчив, чем вторичный (от полиметилакрилата) или первичный (от полиэтилена).

В процессе образования полиметилметакрилата одной из реакций обрыва цепи является реакция диспропорционирования. Поэтому часть макромолекул в полимере содержит на конце цепи двойные связи. При термическом распаде такой макромолекулы может образоваться аллильный радикал, стабилизированный сопряжением:

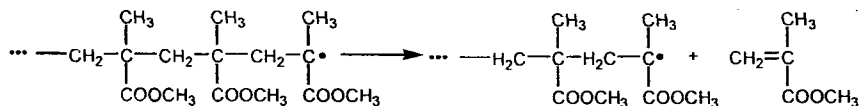


При аналогичном расщеплении макромолекулы, не содержащей на конце двойные связи, образуется нестабилизированный радикал:



Такой процесс энергетически невыгоден. Поэтому скорость этой реакции намного ниже, чем предыдущей.

Последующее развитие реакционной цепи протекает с отщеплением мономера от макрорадикала, образовавшегося в ходе обеих реакций:



Деполимеризацию можно подавить, вводя в состав макромолекул звенья, менее склонные к деполимеризации. Так, сополимеры метакрилатов и акрилатов менее склонны к деполимеризации, поскольку процесс почти останавливается, как только концевым становится звено акрилата, что следует из вышеприведенных теплот полимеризации полиакрилатов.

Пластмассы холодного отверждения имеют ряд преимуществ перед пластмассами горячего отверждения, но по ряду показателей уступает им. Технология переработки самотвердеющих пластмасс проще, не требует оборудования для нагрева, меньше изменения размеров изделия (усадка), меньше остаточные напряжения в изделиях. Вместе с тем самотвердеющие пластмассы уступают пластмассам горячего отверждения по прочности, содержат больше остаточного мономера.

К недостаткам акриловых пломбировочных материалов относится высокая полимеризационная усадка (у чистого метилметакрилата усадка составляет 20–21%). Чем меньше количество мономерной жидкости, тем меньше полимеризационная усадка. При оптимальном объемном соотношении порошок : жидкость 3:1 величина полимеризационной усадки составляет 5,8–6%. Для компенсации усадки нужно вводить в полость зуба набухший в мономере порошок в тот момент, когда система достигнет состояния геля (вязкости). К этому времени начинаются процессы полимеризации и усадка частично происходит до введения тестообразной массы в полость зуба. Уменьшить усадку можно созданием давления на пломбу во время ее формирования. Кроме того, усадка частично компенсируется водопоглощением в течение 24 ч. водопоглощение сопровождается увеличением объема акрилового пломбировочного материала на 0,3–0,5%.

В результате колебания температур в полости рта (от 4 до 60°C) возможно тепловое расширение пломбы, что приводит к нарушению краевого прилегания и вторичному кариесу. Тепловое расширение характеризуется коэффициентом линейного расширения, которое у акриловых материалов составляет $80\text{--}90 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ и в 7–8 раз превосходит коэффициент теплового расширения тканей зуба.

Акриловые пломбировочные материалы отличаются низкой растворимостью и отсутствием дезинтеграции. Их растворимость составляет 0,01 %. Сшитые акриловые полимеры практически нерастворимы. Водопоглощение в среднем равно $0,23 \text{ мг/см}^3$.

Микротвердость акриловых материалов (160 МН/м^2) ниже чем твердость дентина (680 МН/м^2) и эмали (3430 МН/м^2).

4.3.3. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ. ЗАМУТНИТЕЛИ, КРАСИТЕЛИ, НАПОЛНИТЕЛИ, АНТИМИКРОБНЫЕ ДОБАВКИ

[5] – с. 93 – 110; [6] – с. 14 – 16, 32, 33, 326 – 333; [8] – с. 22 – 25, 183 – 188.

Материалы, применяемые в стоматологии для пломбирования зубов, должны обладать рядом качеств. Среди них труднее всего добиться сочетания высокой прочности и жесткости при устойчивой адгезии во влажной среде к дентину и эмали. Подобным набором свойств обладают компози-

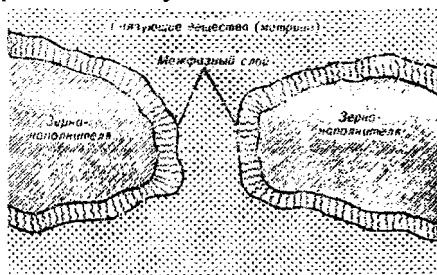


Рис.3.

Наполненная система состоит из трех элементов: наполнителя, связующего, межфазного слоя (рис.3). Отличительной особенностью композитов является наличие непрерывной фазы (матрицы) связующего, в которой с определенной закономерностью распределены дискретные фазы (зерна) наполнителя.

Связующее – полимер, представленный в виде систем полимерный порошок – мономерная жидкость, как и в случае некомпозитных материалов. При затвердевании композитов связующие переходят в полимеры пространственно – сетчатого строения с высокой плотностью сшивки. Поэтому связующее обеспечивает текучесть композиции в процессе формирования пломбы, а при ее эксплуатации стабильность формы, монолитность, герметичность.

Связующие в своем составе содержат реакционноспособные олигомеры, мономеры, различные аддукты, а также модифицирующие добавки, обеспечивающие реализацию нужного свойства или улучшающие технологичность композита. Большинство связующих представляют собой акрилэпоксидные соединения. Так, пломбировочный материал Норакил–100 в качестве связующего содержит тройной сополимер метилметакрилата, бутилакрилата силана ГВС–9 (порошок) в сочетании с эпоксидной смолой, метилметакрилатом и метакриловой кислотой (жидкость).

ционные материалы на основе полимерных матриц и различных наполнителей.

Композиционные материалы (композиты) представляют собой многокомпонентные макрогетерогенные материалы. Строение и свойства композитов рассматриваются на основе модели наполненной системы.

Полиакрилаты и полиметакрилаты прозрачны, поэтому полимерный порошок необходимо окрасить и замутнить. Эти процессы проводят в центробежных или барабанных смесителях. В качестве замутнителей используют оксид цинка ZnO или оксид титана (IV) TiO_2 . Оксид цинка обладает меньшей укрывистостью и его требуется 1,2–15 %, а оксида титана (IV) – 0,35–0,5 %. Для окраски шариков полимера используют неорганические пигменты – сульфид кадмия, окись железа, сажу, сульфид ртути и др. Органические же красители неприменимы, так как они разрушаются остаточной перекисью бензоила. В порошки стоматологических полимерных материалов пигменты вводят при синтезе.

В состав связующего вводят также антимикробные добавки, препятствующие зарождению и размножению микроорганизмов в полимерных материалах.

Наполнители представляют собой мелкодисперсные частички твердого материала – кварца (SiO_2), боросиликатного стекла, алюмолитиевого силиката, β -эвкриптита или бария фторида. Наличие достаточных количеств бариевых соединений придает материалу рентгеноконтрастность. Эвкрипитит имеет отрицательный коэффициент термического расширения и поэтому частично компенсирует большое термическое расширение органической матрицы композита (в 8–10 раз больше, чем у твердых тканей зуба). Наиболее часто используется плавленный кварц, поскольку он прозрачен, имеет коэффициент преломления света 1,56 близкий к коэффициенту преломления света эмали (1,62), инертен и имеет достаточную твердость (4,9 по шкале Мооса).

В зависимости от размеров и формы частиц различают два типа наполнителя – микронаполнитель и макронаполнитель. Микронаполнитель характеризуется правильной шаровидной формой и очень малым размером частиц ($\sim 0,4 \mu m$). Макронаполнитель отличается неправильной формой и сравнительно большим размером частиц ($\sim 0,5–40 \mu m$). Микрофильные композиты имеют отличные эстетические свойства и хорошо полируются. Однако достаточно низкое содержание наполнителя в них (не более 51 мас.%) ухудшает их физико – механические свойства. Микрофильные композиты характеризуются повышенной усадкой и водопоглощением. Хорошие физико – механические свойства имеют гибридные наполнители, которые представляют собой смесь $\sim 70–75$ мас.% макронаполнителя и $\sim 3–10$ мас.% микронаполнителя. Однако относительно большой размер частиц макронаполнителя приводит к неоднородности поверхности и как следствие, к плохой полируемости и преждевременному выкрашиванию наполнителя.

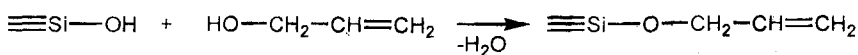
В последнее время используют микрогибридные композиты, имеющие размер частиц ($0,5–2,0 \mu m$). Они сочетают в себе физико–механические свойства гибридных композитов и хорошие эстетические свойства микрофильных материалов.

Наполнители определяют в значительной степени механические свойства композиции, оказывают существенное влияние на теплофизические, физико – химические свойства. Любое внешнее воздействие в силу непрерывности матрицы распространяется по всему объему материала, воспринимается частицами наполнителя и гасится вследствие их твердости. Таким образом, наполнение полимеров позволяет повысить их жесткость, стабильность размеров, в отдельных случаях – прочность и ударную вязкость, улучшить теплостойкость, снизить усадку и водопоглощение. Возможности изменять свойства композитов очень велики, так как вариативность их составов очень велика и неограничен выбор наполнителя. Часто используют сочетание нескольких наполнителей как по размерам так и по форме частиц: дисперсионные твердые наполнители увеличивают модуль упругости, волокнистые придают композитам анизотропию физических и механических свойств, наполнители чешуйчатой формы обеспечивают снижение водопоглощения, повышают модуль упругости, но дают полимеризаты с низкой прочностью к ударным нагрузкам.

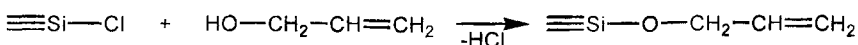
В результате адсорбционного взаимодействия вблизи частиц наполнителя образуется граничный слой с измененными свойствами – межфазный слой (МФС), толщина которого составляет $\sim 100\text{--}300\text{ \AA}$. Он в значительной степени определяет свойства композита, прежде всего равномерность распределения механических нагрузок при прочной адгезионной связи между наполнителем и полимерной матрицей. В пределах МФС свойства изменяются неравномерно и четкой границы раздела между переходным слоем и полимером нет. Межфазный слой представляет собой измененный под действием поверхности наполнителя слой полимерного компонента, обогащенный низкомолекулярными функциями и имеющий более плотную сетку, и поверхностный слой наполнителя, измененный под действием полимерного связующего.

Для улучшения адгезии поверхности наполнителя к полимерной матрице наполнитель модифицируют. Используют два способа – аппретирование и создание полимерной оболочки на частичках наполнителя.

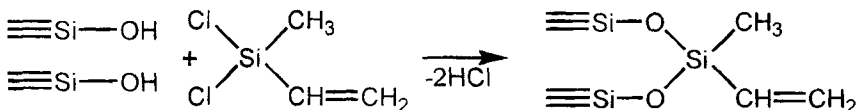
Аппретирование представляет собой обработку поверхности наполнителя специальными веществами – аппретами, способными реагировать с функциональными группами на поверхности наполнителя и полимера. Таким образом, аппреты – бифункциональные соединения, образующие за счет химического взаимодействия связь между наполнителем и полимером. Многие наполнители (кварц, аэросил и другие) имеют на поверхности гидроксильные группы. Поэтому аппрет должен содержать функциональные группы, способные реагировать с гидроксилами и одновременно содержать органические радикалы, хорошо совмещающиеся с полимерной матрицей. Этим требованиям отвечают непредельные спирты, например пропен-2-ол ($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), взаимодействие которого с поверхностью кварцевого наполнителя протекает по схеме:



либо при предварительном хлорировании поверхности кремнезема хлористым тионилем или SiCl_4 :

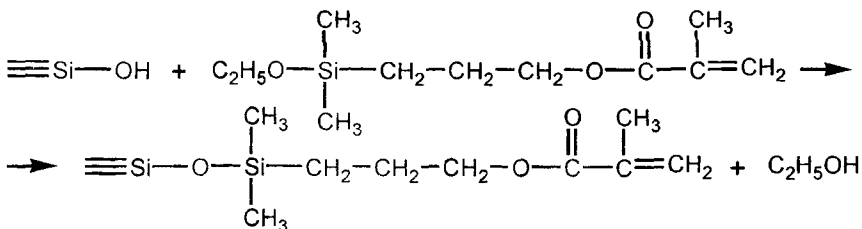


а также органохлорсиланами:



Разработан целый ряд аппретов на основе органосилоксанов, например: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{OC}_2\text{H}_5$.

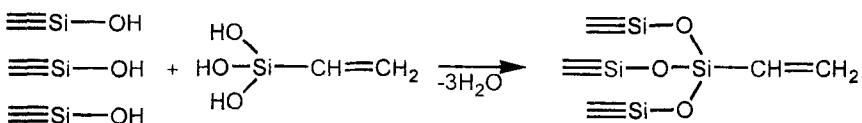
При обработке наполнителя аэросила (мелкодисперсный кремнезем SiO_2) аппретом γ -метакрилоксипропилдиметилэтоксисилан он взаимодействует с поверхностными гидроксильными группами кремнезема с образованием связи $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ по схеме:



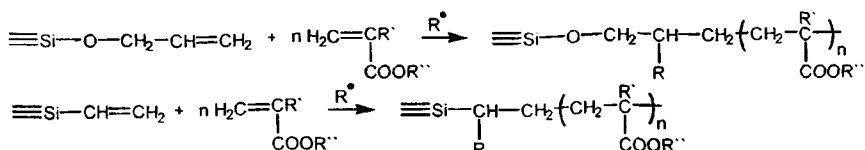
В некоторых случаях алкоксивинилсиланы предварительно гидролизуют раствором аммиака, например при модификации наполнителя плавленого кварца для норакрила-100:



далее закрепляют аппрет на поверхности наполнителя по схеме:

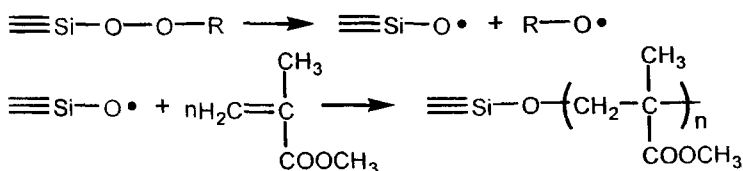


При отверждении пломбировочного материала винильные группы на поверхности кварцевого наполнителя участвуют в реакции полимеризации мономеров затвердевающей жидкости по схемам:



При этом обеспечивается прочная ковалентная связь между поверхностью наполнителя и полимерным связующим.

В другом способе активации наполнителя на его поверхности закрепляют инициатор полимеризации. При этом полимеризация оболочки происходит прямо на поверхности наполнителя из исходного мономера, например:

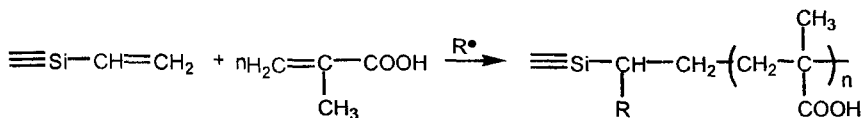


Молекулы полимера и в этом случае оказываются химически связанными с веществом наполнителя и образуют на поверхности наполнителя сплошную пленку заданной толщины. Такой способ, в отличие от аппретирования, дает возможность создавать композиты с более высокой степенью наполнения (90 % и выше).

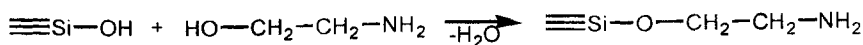
По степени наполнения композиционные материалы подразделяются на средненаполненные (30–50 %) и высоконаполненные (50–90 %). Чем выше степень наполнения, тем лучше физико-механические свойства композита.

С целью повышения адгезии (сцепления) пломбировочного материала к тканям зуба на поверхность кремнийсодержащих наполнителей прививают соединения с функциональными группами, способными взаимодействовать с неорганической и органической составляющими этих тканей.

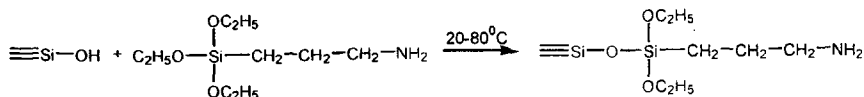
Сополимеризацией винилкремнезёмов с метакриловой кислотой вводят карбоксильные группы, которые могут образовывать клешневидные комплексы с кальцием, входящим в состав эмали и дентина.



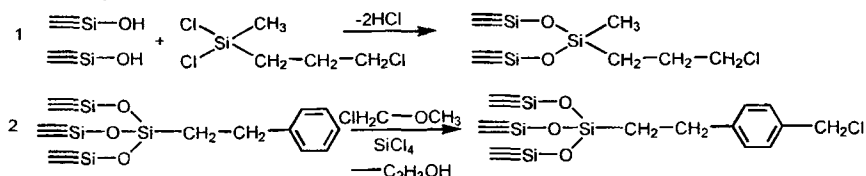
Формирование аминогрупп на поверхности кремниевых наполнителей позволяет создать различные взаимосвязи с органическими составляющими зубных тканей. Для этого наполнители аппретруют аминоспиртами:



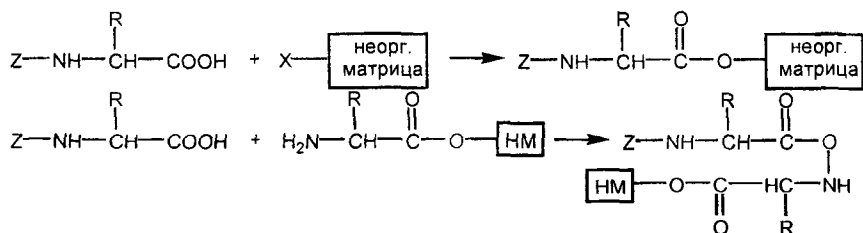
Или кремнийорганическими соединениями, содержащими аминорадикальный радикал, например γ -аминопропилтриэтоксисиланом:



Особое место в создании активных наполнителей, способных вступать во взаимодействие с органическими составляющими зубных тканей, занимают разные виды силикагелей. аэросила или стекла, имеющие на своей поверхности пептидные группировки. Для этого на поверхность наполнителя прививают реакционноспособную (якорную) группировку (обычно хлор), способную взаимодействовать по С-концу аминокислоты, например:



Полученные якорные группировки используют в дальнейшем для синтеза пептидов на поверхности наполнителя по схеме:



4.4. ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

[1] – c.421; [3] – c.116–117; [5] – c.91–93; [7] – c.183, 185.

Полимеры на основе эпоксидных смол имеют как линейное строение – волокнообразующие полимеры, а также шитую трехмерную структуру – твердые монокристаллические материалы. Шитые эпоксидные полимеры применяются в стоматологической практике в качестве связующих композиционных пломбировочных материалов. Для получения трехмерной структуры сначала получают линейные преполимеры – олигомерные эпоксидные смолы. Далее проводят отверждение, в результате которого образуется трехмерная структура и полимер приобретает необходимую твердость и прочность.

Эпоксидно-диановые смолы обладают наиболее универсальными свойствами, которые могут быть охарактеризованы следующим образом:

1. Высокая адгезия ко всем полярным материалам (металлы, стекло, керамика, дентин, эмаль зуба), что обеспечивается наличием в их составе гидроксильных и простых эфирных группировок. Высокая полярность перечисленных групп и гибкость простых эфирных связей в сочетании со сравнительно малыми усадочными деформациями создают прочную адгезивную связь между эпоксидной смолой и поверхностью полярного материала.

2. Механическая прочность, обусловленная высокой концентрацией сравнительно жестких дифенилолпропановых блоков, содержащих ароматические ядра, в сочетании с группировкой $-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$, которая способствует релаксации механических напряжений в полимере.

3. Стойкость к воздействию влаги и агрессивных сред объясняется наличием большого количества ароматических ядер, повышающих химическую стойкость полимеров, а также устойчивостью простых эфирных связей.

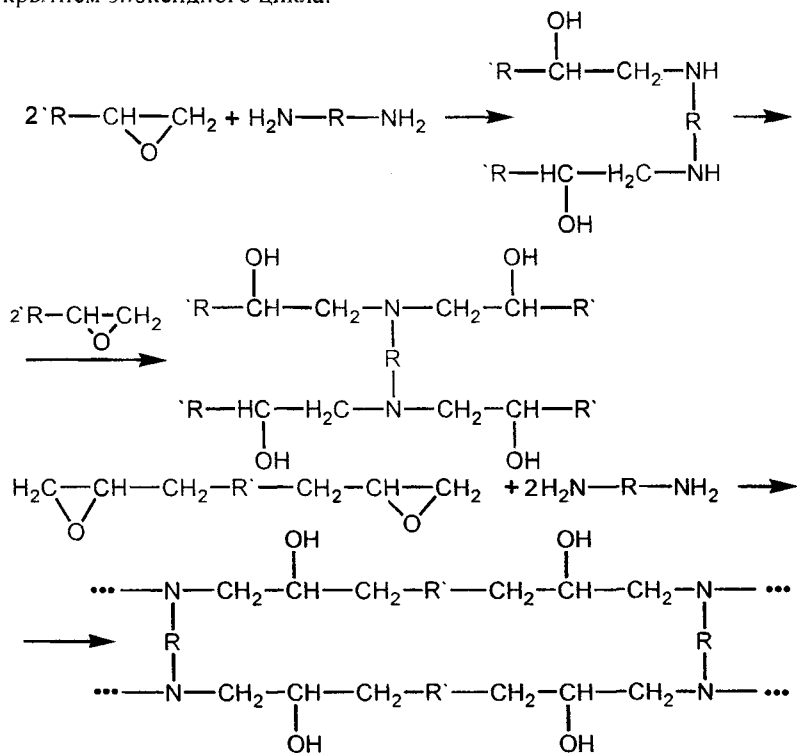
4. Малая усадка при переходе из жидкого состояния в твердое объясняется особенностью стереохимии раскрытия эпоксидной группы, при которой объем вещества меняется незначительно (по сравнению, например с полимеризацией по двойным связям акриловых мономеров).

Комплекс этих ценных свойств определяет использование эпоксидно-диановых смол как основы для разнообразных материалов (связующие, клеи, покрытия, герметики и др.). Однако использование их в стоматологии затрудняется особенностями отверждения этих смол.

4.4.2. ОТВЕРДИТЕЛИ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ (ДИ- И ТРИАМИНЫ).

Затвердевание эпоксидной формовочной массы происходит в результате сшивки линейных молекул эпоксидной смолы и образования пространственной сетчатой структуры полимера. Эпоксидные смолы имеют два рода функциональных групп, по которым может производиться отверждение: концевые эпоксидные группы и расположенные вдоль главной цепи гидроксильные группы. В качестве сшивагентов (отвердителей) применяют различные мономерные, олигомерные и полимерные соединения. В зависимости от типа отвердителя сшивание может происходить как при комнатной температуре, так и при нагревании. Отверждение пломбировочных материалов производится по эпоксидным группам при комнатной температуре (на холоду). В качестве отвердителей холодного отверждения эпоксидных смол используют первичные и вторичные ди-, три- и полиамины, например диэтилентриамин $H_2N-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH_2$, полиэтиленполиамин $H_2N-(CH_2-CH_2-NH)_n-H$ ($n=3-6$).

Процесс отверждение эпоксидных смол протекает ступенчато. Вначале образуются линейные полимеры, и только при достижении определенной молекулярной массы происходит поперечная сшивка и полное отверждение конечного продукта. В основе процесса сшивания лежат реакции взаимодействия эпоксидной и аминной группировок, протекающие с раскрытием эпоксидного цикла:



Аналогично происходит сшивание три- и полиаминами. С увеличением числа аминогрупп увеличивается частота сшивания и соответственно плотность трехмерной полимерной сетки, что увеличивает твердость образующегося полимера.

В начале процесса отверждения получается растворимый полимер, причем композиция из вязко-текучего превращается в гелеобразное. На этой стадии выделяется тепло в результате экзотермической реакции и после этого линейный продукт превращается в трехмерный нерастворимый полимер. Время полного отверждения эпоксидных смол находится в прямой зависимости от реакционной способности и количества активных группировок отвердителя, количества эпоксидных групп в смоле, степени ее вязкости и в естественных условиях составляет 2ч и более, причем все это

время продукты находятся в состоянии текучести. Это не отвечает требованиям клинической стоматологии. Предложенные модификации («температурный толчок» в результате подогрева) сильно усложняют применение материала.

На основе жидких эпоксидных смол марок ЭД-5(15) ЭД-6(16) и отвердителя диэтилентриамина был разработан пломбировочный материал дентоксид. Дентоксид обладает высокой механической прочностью, водо- и химической стойкостью при ничтожной усадке и высокой адгезионной способности. Однако его применение сдерживала необходимость подогрева до 70°C и недостаточная цветостойкость материала.

Для уменьшения времени, снижения температуры и увеличения глубины затвердевания композиций, структурирующихся при комнатной температуре, применяют эпоксидные смолы с возможно меньшей функциональностью, то есть высокомолекулярные олигомеры (ЭД-Л, ЭДВ-5, ЭДИ). В качестве более эффективных отвердителей используют ортооксифенилметилэтилендиамин (АФ-1) и ортооксифенилметилгексаметилендиамин (АФ-2).

Для улучшения механических показателей используют композиционные эпоксидные пломбировочные материалы, наполненные фарфоровым порошком (дентоксид) или мелкодисперсным кварцем (эпоксидан, эподент).

Эпоксидный пломбировочный материал представляет собой комплект, состоящий из отдельно хранимых эпоксидной смолы в тубике, порошка (наполнителя) и жидкости (отвердителя).

Эпоксидные пломбировочные материалы отличаются хорошими прочностными показателями. Так, прочность дентоксида при сжатии составляет 143–163 МН/м² (эпоксидана – 149 МН/м²), микротвердость 230 МН/м², ударная вязкость 8–9 кДж/м², усадка при затвердевании 0,5–1 %. Эпоксидные материалы также имеют хорошую адгезию к тканям зуба. По прочностным показателям эпоксидные материалы превосходят все другие пломбировочные материалы. Однако они имеют и некоторые недостатки – не обладают стабильностью цвета, имеют резкие колебания времени затвердевания, поэтому неудобны в использовании. Пломбы плохо поддаются полировке.

4.5. ТРЕБОВАНИЯ К РЕСТАВРАЦИОННЫМ МАТЕРИАЛАМ, ПРИМЕНЯЕМЫМ В СТОМАТОЛОГИИ

[5] – с.5–7, 73, 81; [6] – с.290–296.

Качество пломбировочных (реставрационных) материалов оценивается теми характеристиками, которые определяют его технологические, эксплуатационные и биологические свойства. Поэтому пломбировочные материалы должны соответствовать следующим основным медико-техническим требованиям:

1. не растворяться в ротовой жидкости;
2. обладать необходимой жизнеспособностью в пластичном состоянии и затвердевать в полости зуба в течение 15–30 мин;
3. проявлять во влажной среде устойчивую адгезию к тканям зуба, металлу, фарфору;
4. иметь коэффициент теплового расширения, приближающийся по своей величине к коэффициенту теплового расширения эмали и дентина;
5. затвердевать в присутствии воды или слюны;
6. обладать малой теплопроводностью;
7. иметь минимальное водопоглощение;
8. обладать стабильностью цвета;
9. хорошо имитировать ткань зуба после затвердевания;
10. быть индифферентными к тканям зуба, нетоксичными;
11. иметь pH близкое к 7 во время и после затвердевания;
12. не давать усадки во времени, что нарушает краевое прилегание;
13. обладать твердостью близкой к твердости эмали зуба;
14. хорошо противостоять истиранию и не иметь абразивных свойств.

Реально создать пломбировочный материал, обладающий всеми перечисленными свойствами, невозможно. Однако создано достаточно большое количество пломбировочных материалов, отвечающих в разной степени данным требованиям.

Для удобства в применении реставрационные стоматологические материалы представляют собой двухфазную систему: порошок–жидкость, паста–паста. При смешивании двух фаз образуется формовочная масса, которая в течении некоторого времени, называемого индукционным периодом, сохраняет свои пластические свойства. Время индукционного периода определяет жизнеспособность материала, так как в течении этого времени можно формировать изделие (пломбу, покрывать поверхность). По истечении индукционного периода начинается бурный процесс затвердевания материала, который, как правило, сопровождается выделением тепла. В этот период пломбу трогать уже нельзя, так как можно нарушить процесс структурирования материала.

Жизнеспособность должна быть достаточной для введения формовочной массы материала в полость зуба, конденсации и формирования пломбы. Вместе с тем, время должно быть непродолжительным, чтобы уменьшить риск попадания слюны на не затвердевшую пломбу, так как при этом существенно ухудшаются ее качества. Хорошей жизнеспособностью обладают акриловые материалы (4–15 мин.); длительный период пластического состояния эпоксидных материалов (2 часа) ухудшают их технологичность.

Важнейшее требование, предъявляемое к пломбировочным материалам – герметичное закрытие сформированной полости, которое характеризуется качеством краевого прилегания. При нарушении герметичности

пломбы возникает вторичный кариес. Краевое прилегание зависит от трех основных факторов – величины усадки пломбировочного материала при структурировании, коэффициента термического расширения и адгезии пломбировочного материала к тканям зуба.

При структурировании происходящие химические и физико–химические процессы вызывают усадку материала пломбы, что является причиной ухудшения краевого прилегания и появления щели между стенкой полости зуба и пломбой, а это может вызвать вторичный кариес. Поэтому очень важно минимизировать усадку во время затвердевания пломбы, поскольку она в значительной степени зависит не только от материала, но и от соблюдения правил при приготвлении материала и наложении пломбы.

Качество краевого прилегания пломбы определяется адгезией (прилипанием) материала к тканям зуба. Адгезия – это связь между приведенными в контакт разнородными поверхностями за счет действия межмолекулярных сил или химического взаимодействия. Адгезия эпоксидных пломбировочных материалов намного выше, чем и акриловых.

При эксплуатации пломбы очень важны ее твердость, прочность на сжатие, возможность истираемости пломбы, а также растворения материала пломбы в ротовой жидкости.

Истираемость пломбировочного материала – важный показатель долговечности пломбы. Надежность и долговременность службы пломбы существенно зависят от величины теплового расширения пломбировочного материала в интервале 4–60°C. Тепловое расширение пломбировочных материалов характеризуется линейным (объемным) коэффициентом термического расширения. Этот коэффициент у акриловых пломбировочных материалов составляет $80\text{--}85 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, акрилэпоксидных – $20 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, у твердых тканей зуба – $10\text{--}11 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Устойчивость пломбы к растворению характеризуется величиной дезинтеграции. Жидкость полости рта растворяет в материале пломбы только матрицу; вкрапленные в матрицу частички порошка вымываются. Таким образом, параллельно протекают два процесса: растворение и эрозия. Разрушение пломбы в результате растворения и эрозии называется дезинтеграцией. Дезинтеграция полимерных пломбировочных материалов минимальна и реализуется за счет вымывания остаточного мономера. У сшитых материалов дезинтеграция практически отсутствует.

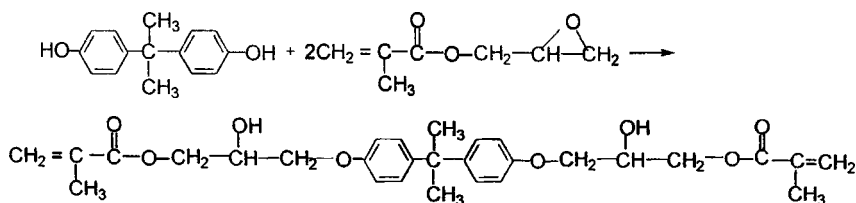
Пломбировочные материалы должны отвечать определенным токсико-гигиеническим требованиям. После структурирования материалы не должны выделять в контактирующие среды токсичные вещества. Из полимерных пломбировочных материалов экстрагируется остаточный мономер. Поэтому условием биологической пригодности является поступление вымываемых веществ в концентрациях, безвредных для организма. Токсичность материала оценивается по степени функциональных или структурных повреждений живых тканей при контакте с определенным количеством (концентрацией) материала.

4.6. ПОНЯТИЕ О СТРУКТУРЕ ОТДЕЛЬНЫХ ГЕТЕРО-ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИНЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ВХОДЯЩИХ В СОСТАВ СОВРЕМЕННЫХ СВЕТО И ХИМИЧЕСКИ АКТИВИРУЕМЫХ РЕСТАВРАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ. ПОНЯТИЕ ОБ ОСНОВНЫХ ЭТАПАХ РАБОТЫ С СОВРЕМЕННЫМИ СВЕТОАКТИВИРУЕМЫМИ МАТЕРИАЛАМИ.

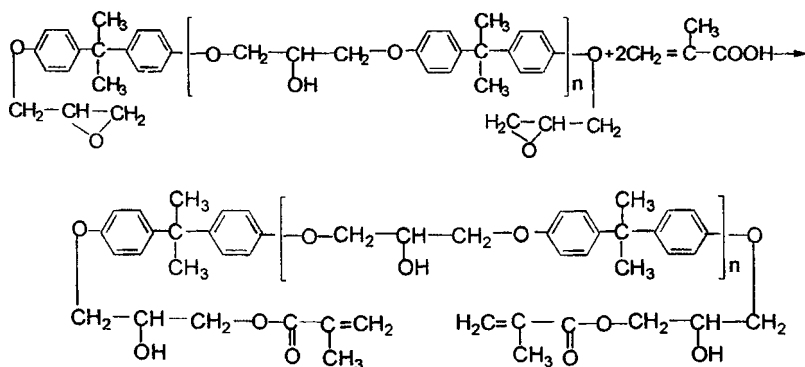
[8] – с.50–55; [13] – с.52–55.

Полезные свойства акриловых и метакриловых полимеров и полимеров на основе эпоксидных смол совмещают в эпоксиакриловых сополимерах. Сегодня в качестве смолистой основы для большинства стоматологических реставрационных композитов используют аддукт BIS GMA, получивший своё название от исходных веществ – бисфенола и глицидилметакрилата-2, а также метакрилированные эпоксидные смолы.

Аддукт BIS GMA получают реакцией взаимодействия 2,2-ди-(4-гидроксифенил)пропана (бисфенола или диана) и глицидилметакрилата-2:



Продукт, подобный BIS GMA, получают также этерификацией эпоксидной смолы метакриловой кислотой:

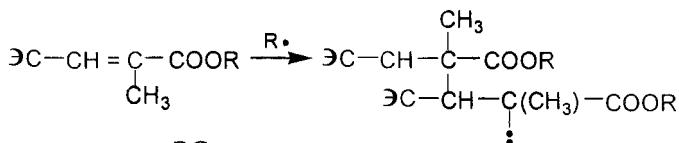


Аддукт BIS GMA и метакрилированные эпоксидные смолы представляют собой очень густые жидкости. Поэтому их разбавляют сомономерами – метилметакрилатом или диметакрилатами этиленгликолей.

Введение метакрилированной эпоксидной смолы в акриловые композиции обеспечивает получение ряда положительных свойств нового материала путем сочетания свойств исходных сомономеров в эпоксидно-метакриловом сополимере:

1. Увеличение адгезии к дентину и эмали зуба, что обусловлено наличием в эпоксидно-метакриловом сополимере большого количества гидроксильных группировок.
2. Увеличение прочностных показателей, поскольку образуется трехмерный сетчатый продукт за счет того, что в качестве сшивателя используется олигомер значительной молекулярной массы, кроме того, содержащий жесткие ароматические структуры. Оба этих фактора определяют повышение модуля упругости и прочности, особенно при сжатии.
3. Увеличение химической и водостойкости достигается тем, что оба вышеуказанных фактора (сеткообразование и введение ароматических ядер) наряду с увеличением прочности приводят к уменьшению коэффициента диффузии и проницаемости для низкомолекулярных веществ как извне, так и изнутри (остаточный мономер). Поэтому уменьшается также количество свободного остаточного мономера.
4. Уменьшение усадки при отверждении, имеющее особо важное значение в плане разработки пломбировочных материалов, обусловлено сближением молекул при сополимеризации и фиксации этого близкого расстояния в результате сшивки. Суммарная величина усадки определяется количеством мономерных молекул, образующих сополимер (концентрацией двойных связей в исходной системе), а поскольку суммарное количество олигомерных молекул значительно меньше, чем мономерных (метилметакрилата) в фиксируемом объеме, то и величина усадки соответственно значительно меньше.
5. В условиях процесса акрирования пригодны лишь низкомолекулярные смолы марок ЭД-20 и ЭД-16. Высокомолекулярные смолы, имеющие высокую температуру плавления и вязкость расплава, непригодны, поскольку происходит быстрая полимеризация уже в процессе акрирования.

Аддукт BIS GMA и метакрилированные эпоксидные смолы полимеризуются по механизму радикальной полимеризации под действием инициатора перекиси бензоила, как и акриловые мономеры, по общей схеме:



где ЭС – эпоксидная смола

В более ранних реставрационных материалах инициирование процесса полимеризации и отверждение происходит под действием окислительно-восстановительных систем – инициатора перекиси бензоила и активатора N,N-диметилпаратолуидина.

Композиционные материалы химического отверждения представляют собой двухкомпонентные системы типа двух паст (3М-P-10 RBC, 3M Concise), паста-жидкость или порошок-жидкость (акрилоксид, эвикрол, карбодент). В системе двух паст каждая из паст содержит 50 % неорганической фазы и 50 % смолистого аддукта по объему. В составе одной из паст находится инициатор, а в другой – активатор. Формовочную массу готовят смешением равных объемов двух паст. В системе паста-жидкость паста также содержит аддукт BIS GMA и наполнитель (50 % по объему) и инициатор. Жидкость – раствор активатора в мономере. В системе порошок-жидкость порошок представляет собой наполнитель, содержащий инициатор. Жидкость – аддукт BIS GMA, разбавленный мономером (метилметакрилат). В состав жидкости входит активатор.

При смешивании двух компонентов между инициатором и активатором происходит окислительно-восстановительная реакция, в результате которой образуются свободные радикалы, инициирующие процесс полимеризации. Такой процесс предусматривает ограниченное рабочее время для моделирования реставрации перед отверждением.

В начале 80-х годов XX века появились однокомпонентные композиционные реставрационные материалы светового отверждения. Активирование инициатора в них происходит путем адсорбции видимого света в диапазоне 420–480 нм. Первоначально использовали УФ-лучи. При этом в состав материала вводили специальный фотосенсибилизатор (УФ-поглотитель) – бензоилметилловый эфир. Активированный инициатор легко распадается на свободные радикалы, начинающие процесс полимеризации. Полимеризация длится 20–30с в зависимости от прозрачности и толщины слоя материала. Светоотверждаемые материалы имеют улучшенные рабочие характеристики, их окончательная обработка легче и лучшего качества по сравнению с композитами химического отверждения.

Паста такого композита гомогенна, без воздушных пор и с лучшей цветостойкостью, поскольку не требует замешивания. Однако быстрая световая полимеризация создает большие внутренние напряжения материала в полостях, где композиты прилегают к нескольким поверхностям, что приводит к трещинам, недостаточной маргинальной адаптации и постоперационной чувствительности. В связи с этим возникла необходимость послойного нанесения фотополимерного материала. Послойное нанесение композитного материала создает больше свободных от внутреннего напряжения зон. Кроме того, послойное нанесение фотополимерного материала позволяет уменьшить полимеризационную усадку.

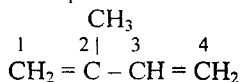
Степень полимеризации фотополимерных материалов зависит от мощности света. Так, уменьшение мощности света от 650 до 250 мВт/см³ приводит к уменьшению степени полимеризации на 4,6–41,1 % в зависимости от вида материала.

Современные материалы светового отверждения, такие как 3М Silux Plus 3М Valux Plus представляют собой высоконаполненные композиционные материалы с разными по размерам частицами синтетического наполнителя однородной окружной формы. В результате они имеют высокие рабочие характеристики, так как коэффициент термического расширения (17 ppm/°C) приближается к значению коэффициента термического расширения дентина (11–12 ppm/°C). Материал F-2000 содержит в своем составе ионы фтора, которые он высвобождает с поверхности во время адсорбции воды из ротовой полости. Элитные фотополимерные материалы – Herculite XRV, Charisma, Prisma, Brilliant – предназначены для имитации разных частей зуба – дентина, эмали, режущего края.

4.7. ИЗОПРЕН, НАТУРАЛЬНЫЙ КАУЧУК, ГУТТАПЕРЧА, ИХ СВОЙСТВА И ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ

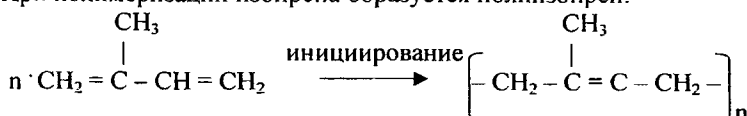
[2] – с.411–413, [11] – с.38–39.

Изопрен – ненасыщенный углеводород, относится к классу сопряженных диенов. Строение изопрена может быть выражено структурной формулой:



По заместительной номенклатуре изопрен называется 2-метилбутадиен-1,3.

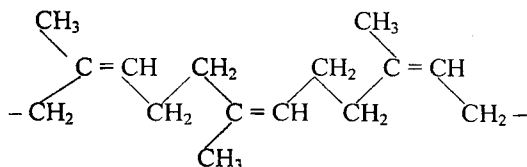
При полимеризации изопрена образуется полиизопрен:



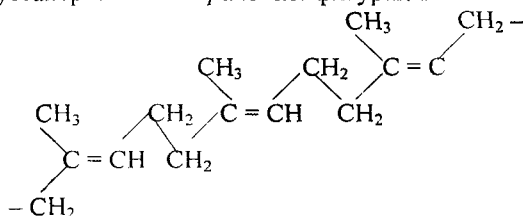
Как видно из структурной формулы, элементарное (мономерное) звено полиизопрена имеет двойную связь. Метиленовые группы, связанные с этой двойной связью, могут иметь разное пространственное расположение, то есть разную конфигурацию. В полиизопрене может быть *цис*- и *транс*-конфигурация элементарных звеньев.

Природные полиизопрены – натуральный каучук и гуттаперча имеют только одну конфигурацию элементарных звеньев цепи и представляют собой стереорегулярные полимеры. Натуральный каучук и гуттаперча – пространственные изомеры полиизопрена.

Натуральный каучук является *цис*-полиизопреном и имеет следующее строение:



Гуттаперча имеет *транс*-конфигурацию элементарных звеньев:



Каучук представляет собой эластичное вещество, молекулярный вес которого составляет 200000–400000, плотность 0,9 г/см³, температура стеклования –70°C; растворим в бензине, сероуглероде и хлорированных углеводородах.

Гуттаперча – окрашенное в сероватый цвет твердое вещество с молекулярным весом ~23000 и плотностью 0,945–0,955 г/см³; хорошо растворяется в хлороформе, сероуглероде, в бензине растворяется лишь при нагревании, а при охлаждении выпадает из раствора.

Вследствие стереорегулярности каучук и гуттаперча кристаллизуются при охлаждении или вытягивании. Максимальная температура плавления натурального каучука 28°C, гуттаперчи – 74°C. Реально кристаллизация происходит несколько ниже температуры плавления, то есть при переохлаждении. Натуральный каучук очень медленно кристаллизуется при комнатной температуре. Будучи «распарен», то есть, прогрет, он становится высокоэластичным и вследствие низкой температуры плавления долго сохраняет свои свойства. Поэтому все дальнейшие операции по переработке его в изделие не требуют специального предохранения от кристаллизации. Более высокая температура плавления гуттаперчи приводит к тому, что уже при комнатных температурах она кристаллизуется в течение 10–15 минут. В обычных условиях гуттаперча находится в кристаллическом состоянии и вследствие этого имеет достаточно высокую жесткость и твердость. Гуттаперча используется для изготовления твердых штифтов для пломбирования корневых каналов. При этом в корневой канал вводят раствор гуттаперчи в хлороформе, который растворяет поверхностный слой штифта и образует вместе с ним монолитную массу после быстрого испарения хлороформа.

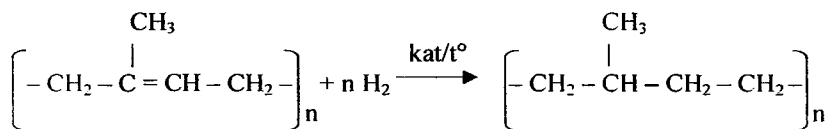
Гуттаперча представляет собой термопластичное вещество, которое при температуре 25–30°C становится гибким, при 48°C размягчается, при 70°C приобретает пластичность и легко формуется, при 100° становится тягучим, а при 120°C плавится; при переохлаждении до комнатной температуры гуттаперча медленно затвердевает. Поэтому ее используют также для изготовления термопластичных обратимых оттисковых материалов.

Приложение нагрузки к образцу натурального каучука приводит к вытягиванию макромолекул вдоль оси растяжения и к упорядочиванию структуры. Благодаря регулярному строению макромолекул каучук начи-

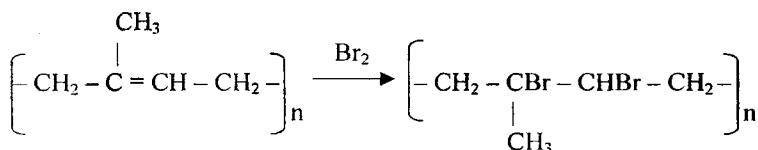
нает кристаллизоваться при растяжении. Причем чем больше удлинение, тем выше скорость кристаллизации. Так при удлинении свыше 500% полимер закристаллизовывается в течение нескольких секунд уже при 0°C и может сохранять кристаллическое состояние при температурах выше температуры плавления (например при 90°C).

При снятии деформации ориентированные кристаллические участки разупорядочиваются и материал снова переходит в аморфное состояние. При этом образец натурального каучука полностью восстанавливает свои первоначальные размеры. Это свойство называется эластичность, а вещества – эластомерами.

Полиизопрены имеют в составе элементарного звена двойную связь и для них характерны реакции присоединения по двойной связи. Так, гидрирование полиизопренов в присутствии катализаторов приводит к образованию насыщенных полимеров – гидрокаучуков, которые по физико-механическим свойствам близки к исходному полимеру:

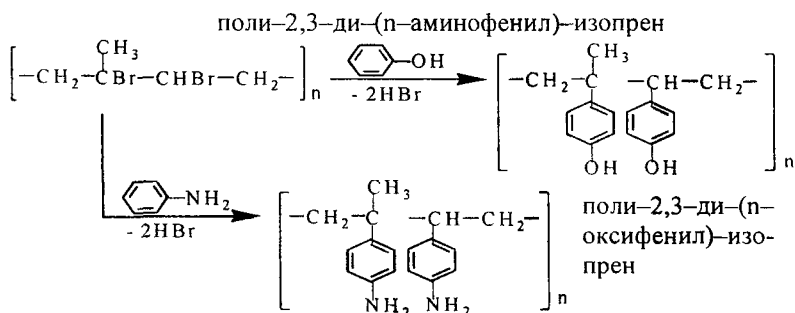


При галоидировании образуются галогенопроизводные. Наиболее гладко проходят реакции с бромом при низкой температуре:



На этой реакции основан количественный метод анализа непредельных полимеров на содержание двойной связи.

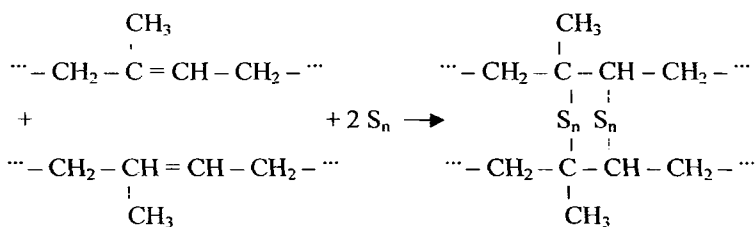
Из образующегося поли-2,3-дибромизопрена получены другие производные реакцией замещения атомов брома на углеводородные радикалы, например, взаимодействием поли-2,3-дибромизопрена с фенолом или анилином:



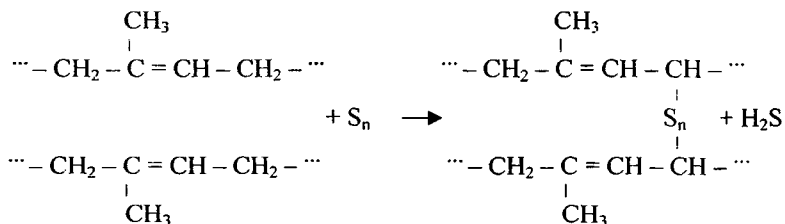
Гидрохлорирование каучука приводит к образованию поли-2-хлоризопрена и сопровождается значительной деструкцией молекулярной цепи с понижением молекулярного веса.

Большое техническое значение имеют химические реакции полиизопренов, приводящие к образованию полимеров пространственного строения – реакции сшивания. Образование поперечных связей между макромолекулами затрудняет процессы кристаллизации. Размеры кристаллитов уменьшаются, возрастает их дефектность, что приводит к снижению температуры плавления кристаллов, а также препятствует кристаллизации при нагрузках. Это усиливает восстанавливаемость каучуков при высокоэластичных деформациях, то есть увеличивает их эластичность и соответственно модуль упругости. Образование трехмерной структуры в процессе сшивания повышает твердость, прочность каучуков, уменьшает пластические деформации и растворимость полиизопренов.

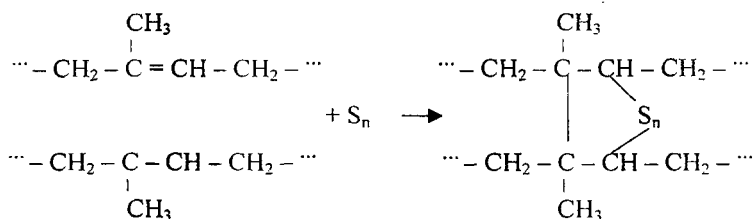
В технологии эластомеров процесс сшивания называют вулканизацией. Вулканизация каучуков в промышленности проводится с использованием серы. Основным направлением реакции взаимодействия серы с каучуком является сшивание линейных макромолекул каучука через образование сульфидных, дисульфидных и полисульфидных мостиков. При взаимодействии серы с двумя макромолекулами каучука может происходить присоединение серы по месту раскрытия двойных связей:



или замещение водородных атомов с выделением сероводорода:



Присоединение серы может протекать также с образованием межмолекулярного или внутримолекулярного серосодержащего цикла:



При вулканизации каучуков серой при нагревании без добавок сера расходуется на образование длинных полисульфидных (до 50 атомов) мостиков, вицинальных поперечных связей и внутримолекулярных циклических сульфидов. Таким образом, идет большой перерасход серы. Поэтому на практике вулканизацию серой проводят в присутствии различных добавок-ускорителей (тиурамсульфиды, дитиокарбаматы, бензтиазолы и другие серосодержащие соединения) и активаторов (окиси металлов, органические кислоты). При вулканизации в присутствии ускорителей и активаторов образуются моно- и дисульфидные мостики и резко сокращается количество вицинальных и циклических сульфидных групп. Таким образом, резко сокращается расход серы.

При небольшом содержании серы (2–3 весовых %) количество образующихся поперечных сульфидных и дисульфидных мостиков невелико, поэтому получается мягкая эластичная резина. Увеличение содержания серы приводит к образованию более частой пространственной сетки сшитого полиизопрена и возрастанию его твердости, прочности, уменьшению пластических деформаций. При 30–32 весовых % серы образуется твердый продукт – эбонит. Введением в состав эбонита наполнителя с разным размером зерен изготавливают абразивные инструменты для стоматологической практики. Каучук смешивается с абразивными зернами и вулканизируется большим количеством серы (30–32 %). При нагревании в рабочей зоне вулканизированный каучук в связке абразивного круга размягчается, что приводит к выдавливанию абразивных зерен в размягченную связку. Это дает возможность не только шлифовать, но и полировать обрабатываемую поверхность.

4.8. СЛЕПОЧНЫЕ И ОТТИСКНЫЕ МАТЕРИАЛЫ. АЛЬГИНАТЫ, СТРОЕНИЕ, ПРИМЕНЕНИЕ В СТОМАТОЛОГИИ

[6]– стр. 169–192; [11] – с. 10–11, 21–31.

Изготовление зубного протеза требует получения оттиска в полости рта. **Оттиском** или **слепком** называется негативное отображение формы твердых и мягких тканей полости рта, полученное с помощью специальных оттисковых или слепочных материалов. Оттиски обычно получают при

помощи термопластичных масс, которые при снятии оттиска в момент соприкосновения со слизистой оболочкой и зубами находятся в упруго-эластическом состоянии. Слепки получают с помощью полужидкой гипсовой массы или пластических слепочных материалов, переходящих в эластическое или твердое состояние в полости рта через некоторое время. По оттиску отливают специальные модели – позитивы, копии твердых и мягких тканей. На основании моделей изготавливают коронки и зубные протезы.

Первоначально в качестве оттисковых материалов использовали пчелиный воск и восковые композиции, затем некоторое время применяли гуттаперчу. В XIX веке прочные позиции в качестве оттискового материала занял гипс, который используется и сейчас. С развитием химии высокомолекулярных соединений появился большой выбор полимерных и полимеризующихся оттисковых материалов, в той или иной мере отвечающих требованиям, предъявляемым к этим материалам.

Важнейшее требование к протезу – точность его формы, соответствующей форме твердых и мягких тканей полости рта, к которым он прилегает. Это требование выполняется тем полнее, чем точнее модель, отлитая по оттиску. Поэтому очень важно получить точный оттиск из оттискового материала, вводимого в полость рта в пластичном состоянии. До введения в полость рта оттисковый материал должен оставаться пластичным, не теряя текучести. Отверждение материала, сопровождающееся потерей пластичности и текучести, должно происходить уже в полости рта, после того как в материале негативно отобразился рельеф тканей. Таким образом, оттисковый материал должен отвечать следующим медико-техническим требованиям:

1. Малая усадка (для достижения точности в процессе отверждения и хранения до отливки модели изменение объема не должно превышать 0,1%);
2. Достаточная пластичность в момент введения материала в полость рта;
3. Эластичность и достаточная прочность оттиска после отверждения;
4. Быстрое и полное отверждение в условиях влажности и температуры полости рта;
5. Легкость введения материала в полость рта и выведения оттиска из нее;
6. Точное воспроизведение микрорельефа мягких и твердых тканей полости рта;
7. Отсутствие деформации оттиска при выведении его из полости рта и хранении;
8. Отсутствие вредного воздействия на ткани полости рта в результате проходящих химических и термических процессов при отверждении;
9. Отсутствие токсичного воздействия на ткани полости рта;
10. Отсутствие неприятного запаха и вкуса; стерильность, гарантирующая от опасности внесения инфекции в полость рта;
11. Отсутствие воздействия на процесс отверждения материалов, из которого отливают модель.

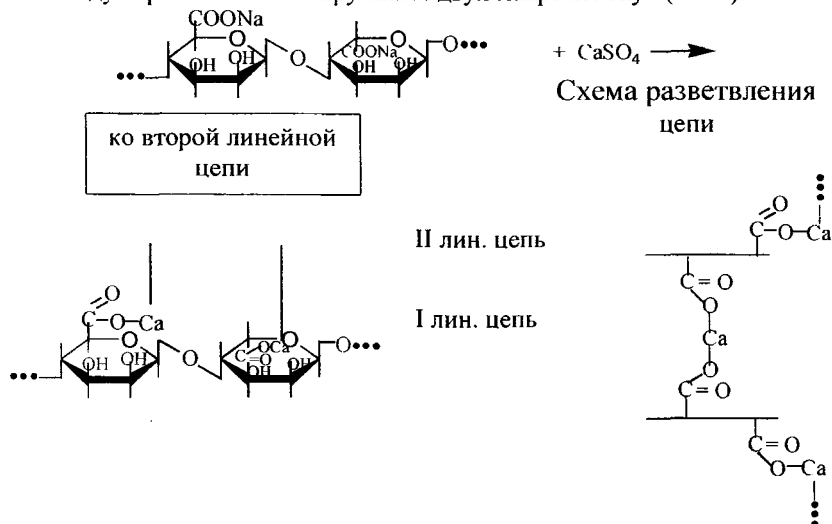
где $n = 180 \div 930$

альгиновая кислота

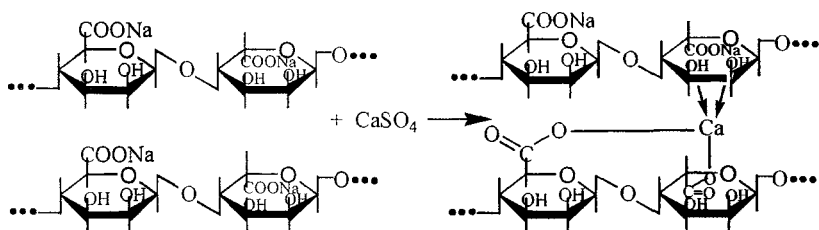
(поли-L-маннуриновая кислота)

альгинат натрия

Макромолекулы альгинатов одновалентных металлов имеют линейное строение. При взаимодействии линейных макромолекул с поливалентными катионами происходит образование сетчатой структуры за счет сшивки макромолекул по карбонильным группам. Сшивка может возникать между карбоксильными группами двух макромолекул (тип I):



а также за счет донорно-акцепторного взаимодействия между вицинальными гидроксильными группами и катионом, прореагировавшим с двумя карбоксильными группами одной макромолекулы (тип II):



Для двухвалентных катионов сшивка протекает в основном по типу II.

При отверждении альгинатов образуется коллоидная структура типа гель. Коллоид – это дисперсная система, в которой одно вещество (фаза) равномерно распределено в другом (среда). Коллоиды образуются тогда, когда размеры частиц фазы находятся в пределах от 100 до 1 мкм. Дис-

персные системы с размером частиц меньше коллоидных образуют истинные растворы, больше – эмульсии и взвеси. При определенных условиях жидкие коллоидные системы (золи) могут переходить в студнеобразное состояние, называемое гелями или студнями, гели в большей или меньшей степени обладают свойствами твердого эластичного тела. В процессе образования геля – желатинировании или застудневании коллоидные частицы агрегируются (сцепляются между собой), образуя рыхлую пространственную структуру во всем объеме. Образующиеся ячейки заполняются средой. При высушивании среда из ячеек удаляется. Если остающиеся сухие остатки геля можно вновь растворить, то такие коллоиды называются обратимыми, если нет – то необратимыми.

Альгинатные материалы являются необратимыми коллоидами.

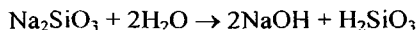
Структура альгинатных гелей зависит от поливалентного катиона и скорости его добавления. При медленном поступлении катиона вначале происходит процесс структурирования за счет развития полимолекулярных и надмолекулярных образований (частиц геля), а затем фиксируется эта более развитая структура за счет образования связей между частицами геля. Такой механизм структурирования благоприятен для создания оттисковых материалов, поэтому в качестве сшивагентов используют плохо растворимые соли, которые являются медленными «поставщиками» поливалентных катионов. Причем двухвалентные катионы позволяют развиваться равномерной структуре геля, а трехвалентные за счет своей третьей валентности в большей степени сшивают макромолекулы и таким образом фиксируют тонкую структуру альгинатов. Так как сшивание осуществляется по донорно–акцепторному механизму, его эффективность зависит от комплексообразующей способности катионов. Поэтому наиболее эффективными сшивагентами являются хорошие комплексообразующие двухвалентные катионы Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , которые используют в виде плохо растворимых в воде солей – CaSO_4 , $(\text{CaSO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$, BaSO_4 , BaCO_3 , SrSO_4 , PbSiO_3 .

Процесс отверждения альгинатного оттискового материала должен завершаться за 5–7 мин. Однако образование сетчатой структуры начинается сразу же после смешения всех компонентов с водой и протекает быстро даже при использовании плохо растворимых солей сшивагентов. Поэтому в состав композиции вводят систему регулирования скорости структурирования, которая за счет химических реакций предотвращает на заданное время начало процесса сшивки макромолекул альгината.

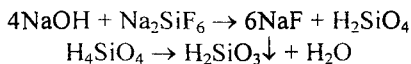
Используется две системы регулирования скорости структурирования:

1. система щелочной компонент–кислотный компонент;
2. система замедлитель–сшивагент.

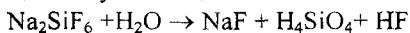
В первой системе в качестве щелочного компонента используют гидроксид натрия, соли щелочных металлов и слабых кислот (Na_2CO_3 , Na_2SiO_3), которые при растворении в воде дают щелочную среду ($\text{pH}=12,0\text{--}13,0$):



В щелочной среде не происходит взаимодействия альгинатных макромолекул с двухвалентным металлом и, следовательно, сшивание (структурирование) не происходит. Для уменьшения pH среды до нейтральной реакции (pH=8,0–7,0), при которой уже начинается структурирование альгината, вводится в избытке по отношению к щелочному компоненту медленно реагирующий с ним в течение заданного времени кислотный компонент (соли сильных кислот и слабых оснований – силикофториды или титанофториды натрия или калия). Чаще всего в качестве кислотного компонента используют кремнефтористый натрий Na_2SiF_6 , который нейтрализует щелочь:

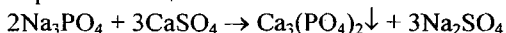


Образующаяся нерастворимая кремниевая кислота диспергирует в воде и оказывает положительное влияние на схватывание материала. Избыток Na_2SiF_6 взаимодействует с водой по схеме:



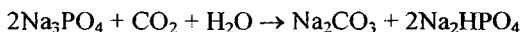
Образующийся фторид натрия NaF способствует устранению липкости.

Во второй системе в качестве замедлителя используют соединение, к которому сшивагент проявляет большую химическую активность, чем к макромолекулам альгината. Сшивагент находится в значительном избытке по отношению к замедлителю, поэтому структурирование альгината начинается после того, как прореагирует весь замедлитель. В качестве замедлителя используют тринатрийфосфат, который взаимодействует со сшивагентом, например сульфатом кальция по схеме:



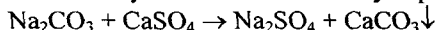
так как фосфат кальция менее растворим, чем сульфат кальция.

Однако фосфат натрия может взаимодействовать с углекислым газом, растворенным в воде:



Образующийся гидрофосфат натрия остается в материале оттиска и оказывает замедляющее действие на отверждение гипса, снижая прочность его поверхности.

Во второй системе в качестве замедлителя используют также карбонат натрия, который взаимодействует со сшивагентом сульфатом кальция:



Образующиеся нерастворимые фосфат и карбонат кальция играют роль наполнителя, улучшая свойства материала.

Альгинат натрия количественно не реагирует со сшивагентом, поскольку отдельные частички сульфата кальция, сульфата бария покрываются слоем альгината кальция, изолируя их от дальнейшего растворения. Поэтому сшивагент нужно водить в мелкодисперсном состоянии.

При использовании замедляющей системы щелочной компонент-кислотный компонент рабочее время альгинатного материала определяется временем, в течение которого pH изменяется от 12,0–13,0 до 8,0 и начинается структурирование. Для того, чтобы визуальнo контролировать изменение pH, а значит и процессы структурирования в альгинатном материале, в композицию вводят индикаторы. Так, альгинатный материал Kromopan итальянской фирмы «Lascod» содержит два индикатора: фенолфталеин и тимолфталеин. Отечественные материалы стомальгин, альгэласт также содержат в своем составе индикатор фенолфталеин. При смешении исходного белого порошка с водой образуется паста, которая имеет щелочную среду и соответственно сине-фиолетовый цвет. По мере уменьшения pH в ходе взаимодействия кислотного и основного компонентов цвет пасты меняется до светло-розового. В момент исчезновения розовой окраски (pH = 7,0–8,0) начинается структурирование альгината. В это время материал вносят в полость рта, и через 40–50с отвержденный оттиск выводится из полости рта. Таким образом, цветовые индикаторы структурирования позволяют свести к минимуму время выдержки оттискового материала в полости рта и делают более удобным их использование.

Свойства альгинатных материалов зависят от молекулярной массы альгината натрия и от его процентного содержания в композиции. С увеличением молекулярной массы альгината натрия уменьшается остаточная деформация, повышается прочность на разрыв и увеличивается эластичность продукта структурирования. Оптимальная величина молекулярной массы альгината натрия составляет 90000–110000. Увеличение содержания альгината натрия также повышает прочность и упругость материала, однако, до определенного предела. Показано, что оптимальное содержание альгината натрия в оттисковом материале составляет 18–22 %.

Альгинатные оттискные материалы обладают хорошей оттисковой эффективностью и воспроизводят рельеф с точностью до 10 мкм.

Существенным недостатком альгинатных материалов является резкое изменение размеров оттиска во времени – усадка, которая в течение 1ч достигает 1,5 %. Усадка обусловлена дальнейшим структурированием материала после его основного отверждения.

Альгинатные материалы достаточно эластичны, хорошо восстанавливаются после сжатия или изгиба. Однако при длительной деформации сжатия, например 10% в течении 30с уже возникает остаточная деформация 3%.

Усадка и остаточная деформация альгинатных оттисковых материалов ведут к тому, что извлекать оттиск изо рта нужно быстро и сразу же производить отливку гипсовой модели по оттиску в течение 15–20 мин.

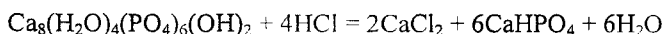
Для получения необходимой консистенции формовочной массы, исключения комкования при затвердевании, повышения механической прочности и жесткости, уменьшения усадки и липкости в альгинатные компо-

зиции вводят наполнители. Наполнители должны быть гидрофильными, чтобы порошковая смесь при растворении с водой легко давала однородную смесь без комков, а также должны иметь оптимальную дисперсность. Наиболее эффективные наполнители – олефиноорганокремнезем, аминоорганокремнезем, используют также диатомиты, белую сажу, кварц.

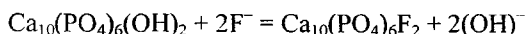
4.9. ХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ, ВХОДЯЩИХ В СОСТАВ СРЕДСТВ ДЛЯ ПРОФИЛАКТИКИ КАРИЕСА (ФТОРЛАК, ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПАСТЫ И Т.Д.)

[3] – с.116–117, [9] – с.245, 403, 418–420, 460, 489.

Основное направление в профилактике кариеса – предотвращение разрушения эмали в результате вымывания кальция, которое происходит в процессе разрушения основного составляющего твердых тканей зуба – гидроксиапатита кальция в кислой среде:

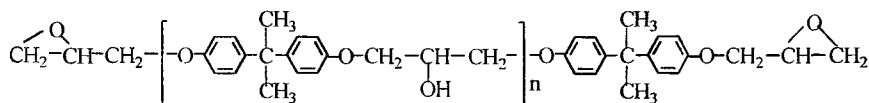


Для уменьшения этого процесса используют введение фторид-ионов в эмаль зуба. При этом образуется фторапатит, который более устойчив в кислой среде.



Поэтому для профилактики кариеса используют различные методы введения фторид-ионов в эмаль зуба, в частности аппликационный метод, при котором на очищенную поверхность зуба наносят растворы, лаки, гели, содержащие соединения фтора; а также ежедневная чистка зубов фтор- или кальцийсодержащими пастами, гелями.

Для аппликации наиболее эффективны фторсодержащие лаки или фторлаки. Фторлаки представляют собой композиции на основе природных и синтетических эпоксидных смол и быстроиспаряющегося растворителя. Для сополимерной основы используются высокомолекулярные эпоксидные смолы с молекулярной массой порядка 25000–50000 (45 вес. %) и общей формулой:



В качестве растворителя обычно используют хлороформ (45 вес. %), а в качестве отвердителя (0,5 вес. %) – ортооксифенилметилэтилендиамин (АФ-1) или ортооксифенилметилгексаметилендиамин (АФ-2). Для создания поперечных сшивок могут быть использованы сшивающие агенты группы диизоцианатов (7,5 вес. %), например толуилендиизоцианат или

дифенилметилendiизоцианат. Профилактический агент – фтористый натрий NaF вводят в виде его 3% раствора в этиловом спирте (2 вес. %).

Применение фторлака уменьшает нарастание кариеса на 40%, а при содержании в нем до 3% фтора – до 72%. Лак удерживается на поверхности зуба в течение 8–12 ч, что создает высокий уровень перехода фторид-ионов из лака в эмаль зуба.

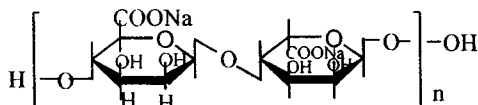
Для достижения реминерализующего воздействия на зубную эмаль в состав фторлака дополнительно вводят 10% спиртовой раствор реминерализующего порошка, содержащего ионы кальция, фосфора, натрия, магния и калия в количестве 10 вес. %.

В качестве основного или дополнительного способа профилактики кариеса рекомендуется ежедневная чистка зубов зубными пастами и гелями.

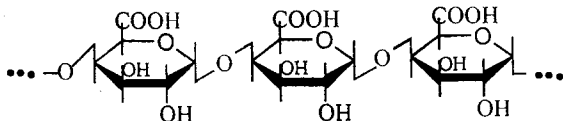
Основными компонентами зубной пасты являются абразивные, гелеобразующие и пенообразующие вещества, а также красители, отдушки и вещества, улучшающие вкусовые качества пасты.

Абразивные вещества обеспечивают очищающее и полирующее действие паст. Это неорганические вещества определенной степени дисперсности – химически осажденный мел (CaCO_3), дигидрат дикальцийфосфата, моногидрат дикальцийфосфата, безводный дикальцийфосфат, трикальцийфосфат, пирофосфат кальция, метафосфат натрия, гидроокись алюминия, кварцевый песок, силикат циркония, полимерные соединения метилметакрилата.

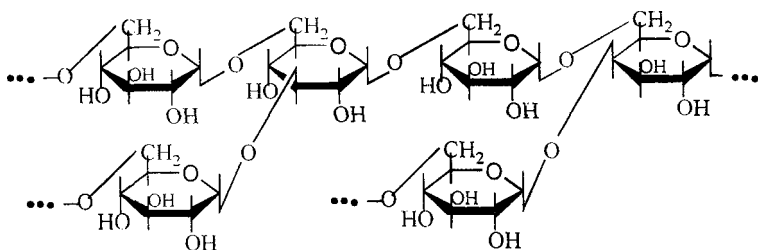
Агрегативная устойчивость паст, их консистенция обусловлена качествами связующих – гидроколлоидов или гелеобразующих веществ, которые могут быть натуральными и синтетическими. Из натуральных гидроколлоидов применяют продукты, полученные из морских водорослей, такие как альгинат натрия – соль альгиновой кислоты, неразветвленная цепь которой построена из соединенных (1→4)-связями остатков D-маннуроновой и L-гулуруновой кислот:



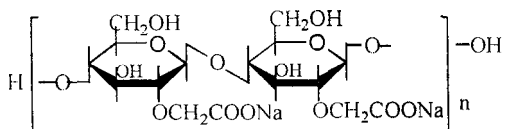
каррагенат натрия, растительная медь – трагаканат. Из плодов и соков растений получают пектин, в основе которого лежит полигалактуроновая (пектовая) кислота:



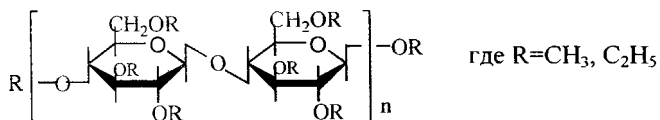
Путем ферментативного расщепления сахара получают декстран – сильно разветвленный полисахарид, макромолекулы которого построены из α-D-глюкопиранозных остатков, соединенных α(1→6)- или в местах разветвления α(1→4)-, α(1→3)-связями:



Среди синтетических гидроколлоидов широкое применение находят производные целлюлозы – натрийкарбоксиметилцеллюлоза:

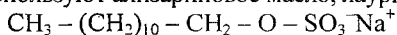


а также этиловый и метиловый эфиры целлюлозы:



Для получения пластичной, тиксотропной массы, легко выдавливающейся из тубы, в составе зубных паст применяют многоатомные спирты – глицерин $\text{HOCH}_2 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2\text{OH}$ и этиленгликоль $\text{HOCH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$. Эти спирты способствуют сохранению влаги в пасте при ее хранении, повышают температуру замерзания, улучшают стабильность пены.

Пенообразователи – поверхностно активные вещества (ПАВ) – способствуют диспергированию твердых частиц абразивного вещества, предотвращая образование их агломератов, и таким образом стабилизирующих пену. Они обладают смачивающей и пенообразующей способностью. В качестве ПАВ в зубных пастах используют ализариновое масло, лаурилсульфат натрия:

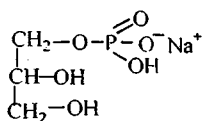


натрийлаурилсаркозинат, а также натриевую соль таурида жирных кислот, например таурида лауриновой кислоты:

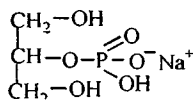


Для профилактики кариеса в состав зубных паст вводят соединения фтора – монофторофосфат натрия, фторид натрия, олова, индия, органические фториды, такие как амингидрофториды, четвертичные фториды аммония. Содержание фторидов в зубных пастах варьируют в широких пределах (0,1–4,0 %).

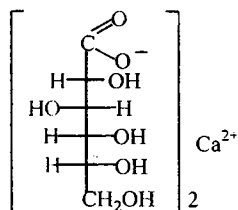
С целью укрепления твердых тканей зуба и их восстановления в составе зубных паст используют 1- и 2-замещенные фосфаты калия, натрия, окись цинка, глицерофосфат кальция и натрия общей формулой:



α-глицерофосфат



β-глицерофосфат



глюконат кальция:

Для создания противокариозных зубных паст все больше используют ферменты, ингибирующие рост зубного налета, в основном гидролазы животного происхождения – панкреатин, лизоцим, трипсин, а также грибкового или бактериального происхождения – протеаза, амилаза, α- и β-глицозидаза, мутаназа. Данные ферменты способствуют более полному очищению поверхности зуба, гидролизуя остатки пищи и комплексы зубного налета до низкомолекулярных водорастворимых соединений. Так, декстраназа и мутаназа способствуют разрыву цепи декстрана, возникшего под воздействием стрептококков, с образованием водорастворимых соединений, а также гидролизуют полисахариды из зубного налета. Панкреатин обладает высокой протеолитической активностью, он способствует растворению слизи и зубного налета.

В состав паст входят также экстракты лечебных растений, содержащие противовоспалительные, антибактериальные соединения. Например, экстракт корневища аира содержит эфирные масла – эвгенол, камфара, борнеол, азарон, аскорбиновая кислота, обладающие противовоспалительным, анестезирующим и дезинфицирующим действием. Уменьшает кровотечение из десен и обладает противовоспалительным действием экстракт тысячелистника, в котором содержатся также азулен, каротин, витамин С и К, дубильные вещества. Хвойно-хлорофилло-каротиновые препараты содержат в своем составе каротин, аскорбиновую кислоту, бальзамические смолы, а также хлорофилл, токоферол.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.А.Стрепихеев, В.А.Деревицкая, Г.П.Слонимский. Основы химии высокомолекулярных соединений. М: «Химия».–1967.
2. А.А.Таир. Физико–химия полимеров. М: «Химия».–1968.
3. Дж. Оудиан. Основы химии полимеров. М: «Мир».–1974.
4. В.Е.Гуль, В.Н.Кумзиев. Структура и механические свойства полимеров. М: Высшая школа.–1979.
5. М.М.Гернер, М.А.Нападов, Д.М.Каральник. Стоматологические пломбировочные материалы. Киев: «Здоров'я».–1985.
6. Материаловедение в стоматологии под ред. А.И.Рыбакова. М: «Медицина».–1984.
7. И.И.Тугов, Г.И.Костыркина. Химия и физика полимеров. М: «Химия».–1989.
8. К.А.Макаров, М.З.Штейнгатт. Сополимеры в стоматологии.
9. Н.А.Тюкавкина, Ю.И.Бауков. Биоорганическая химия. М.: «Медицина».–1985.
- 10.Б.Н.Степаненко. Курс органической химии. М.–1981.
- 11.В.Н.Каширин. Зуботехническое материаловедение. Москва.–«Медицина».–1967.
- 12.Журнал «Современная стоматология»: №4, 1998, с.28–31.
А.И.Подчерняев, В.К.Шевченко, И.А.Степанова. Фотополимерный материал, CROMLIGWV-R и общие представления о композитных материалах в стоматологии.
- 13.№2, 1999. А.И.Лесив. Комплексная реставрационная система 3М. Теоретические предпосылки практического успеха.
- 14.Я.М.Збарж. Быстротвердеющие пластмассы в зубном и челюстном протезировании. Гос. изд-во медицинской литературы. Ленинград.–1963.
- 15.М.А.Нападов. Самотвердеющие пластмассы отечественного производства и их применение в стоматологии. М.: «Медицина».–1971.
- 16.Трилор. Введение в науку о полимерах. М: «Мир».–1973.

Учебное издание
Гуринова Елена Станиславовна
Соколова Татьяна Николаевна

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В СТОМАТОЛОГИИ

**МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ ПО БИООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ДЛЯ СТУДЕНТОВ I КУРСА СТОМАТОЛОГИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА.**

Редактор Ю.Н. Деркач
Технический редактор И.А. Борисов
Компьютерная верстка Д.В. Мороз

Подписано в печать 10.02.2002
Формат 60х84 1/16. Бумага типографская №2. Компьютерный набор.
Гарнитура ТАЙМС. Усл. печ. листов 4,84.
Тираж 200 экз. Заказ № 726. Цена договорная.
Налоговая льгота – Общегосударственный классификатор
Республики Беларусь ОКРБ 007-98, ч. 1; 22.11.20.600.

Витебский государственный медицинский университет
210602, Витебск, Фрунзе, 27.
Лицензия ЛВ № 91 от 22.12.97.

Отпечатано на резографе в Витебском государственном медицинском университете.
Лицензия ЛП № 326 от 05.01.99.
210602, Витебск, Фрунзе, 27. Тел. (8-0212) 26-19-66